

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-151605

(43)Date of publication of application : 27.05.2004

(51)Int.Cl. G03F 7/039

C08G 69/26

G03F 7/037

H01L 21/027

(21)Application number : 2002-319226

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 01.11.2002

(72)Inventor : MAKABE HIROAKI

BANBA TOSHIO

HIRANO TAKASHI

(54) POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive photosensitive resin composition having high sensitivity and high resolution and causing little reduction of the film in an unexposed part after development.

SOLUTION: The positive photosensitive resin composition is characterized by containing: (A) a polyamide resin; (B) a compound which generates an acid by light; (C) a compound prepared by protecting the hydroxyl group in a specified phenolic compound with an acid-labile group which decomposes in the presence of an acid; and (D) a solvent.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

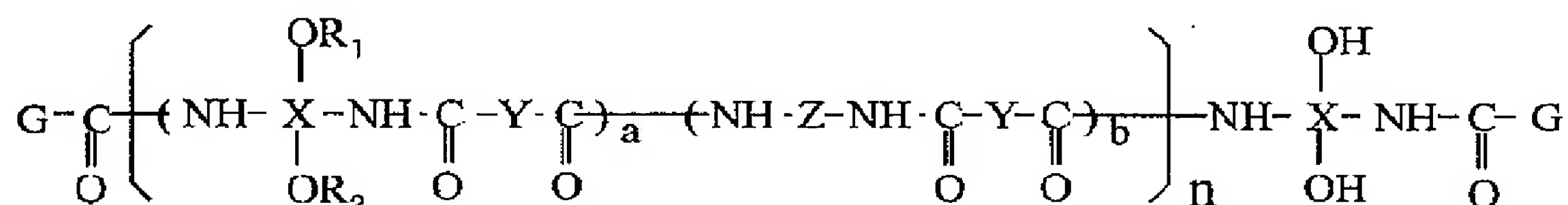
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]

A positive type photosensitive resin composition containing a compound (C) and a solvent (D) which were protected by an acid labile group which disassembles a hydroxyl group of polyamide resin (A) shown by a general formula (1), a compound (B) which generates acid by light, and a phenolic compound shown by a general formula (2) under existence of acid.

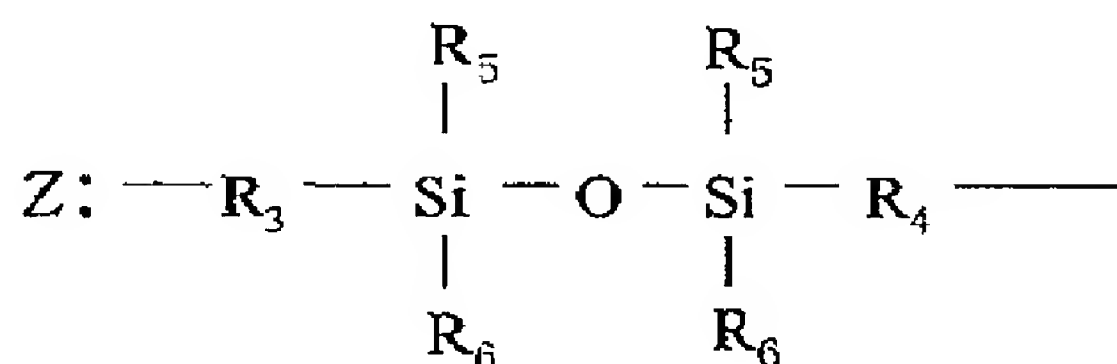
[Formula 1]



R_1, R_2 : 水素原子、炭素数 2 ～ 20 のアルコキシカルボニル基、
炭素数 2 ～ 20 のアルコシアルキル基、
炭素数 1 ～ 10 のアルキル置換シリル基、
テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基
の中から選ばれた 1 つを表し、全 R_1, R_2 の 5 ～ 80 % は
炭素数 2 ～ 20 のアルコキシカルボニル基、
炭素数 2 ～ 20 のアルコシアルキル基、
炭素数 1 ～ 10 のアルキル置換シリル基、
テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基
を示し、それぞれ同じでも異なってもよい。

X: 4価の環式化合物基

Y: 2価の環式化合物基



(R_3, R_4 : 2価の有機基、 R_5, R_6 : 1価の有機基)

G: アルケニル基又はアルキニル基を少なくとも 1 個を有する
脂肪族基又は環式化合物基

a、b はモル分率を示し、 $a+b=100$ モル%

$a=60 \sim 100$ モル%

$b=0 \sim 40$ モル%

$n=2 \sim 300$

[Formula 2]

[Claim 2]

The positive type photosensitive resin composition according to claim 1 in which it comes to choose out of a group of a formula (3) X in polyamide resin shown by a general formula (1).

[Formula 3]

[Claim 3]

The positive type photosensitive resin composition according to claim 1 or 2 in which it comes to choose out of a group of a formula (4) Y in polyamide resin shown by a general formula (1).

[Formula 4]

[Claim 4]

The positive type photosensitive resin composition according to claim 1 to 3 whose compound (C) protected by an acid labile group which disassembles a hydroxyl group of a phenolic compound shown by a general formula (2) under existence of acid is a compound protected by a substituent chosen from a tetrahydropyranyl group or a tetrahydrofuranyl group.

[Claim 5]

A solvent (D) Cyclic ketone of the carbon numbers 3–10, annular lactone of the carbon numbers 3–10, Dimethyl sulfoxide, propylene glycol monoalkyl ether, The positive type photosensitive resin composition according to claim 1 to 4 which it comes to choose out of propylene glycol monoalkyl ether acetate, dipropylene glycol monoalkyl ether, methyl lactate, ethyl lactate, and butyl lactate.

[Claim 6]

A positive type photosensitive resin composition in which the positive type photosensitive resin composition according to any one of claims 1 to 5 contains a phenolic compound (E) further.

[Claim 7]

The positive type photosensitive resin composition according to claim 6 in which it comes to choose a phenolic compound (E) out of a group of a general formula (5), a general formula (6), a general formula (7), a general formula (8), and a general formula (9).

[Formula 5]

[Formula 6]

[Formula 7]

[Claim 8]

A semiconductor device which applies the positive type photosensitive resin composition according to any one of claims 1 to 7 on a semiconductor device, and is characterized by prebaking, exposure, exposure afterbaking, and being obtained by developing negatives and heating.

[Claim 9]

Thickness after a heating drying ring closure applies a positive type photosensitive resin composition on a semiconductor device so that it may be set to 0.1–30 micrometers, and they are prebaking, exposure, exposure afterbaking, and the semiconductor device according to claim 8 produced by developing negatives and heating.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the semiconductor device using the positive type photosensitive resin composition and it which have the characteristic of high sensitivity and high resolution.

[0002]

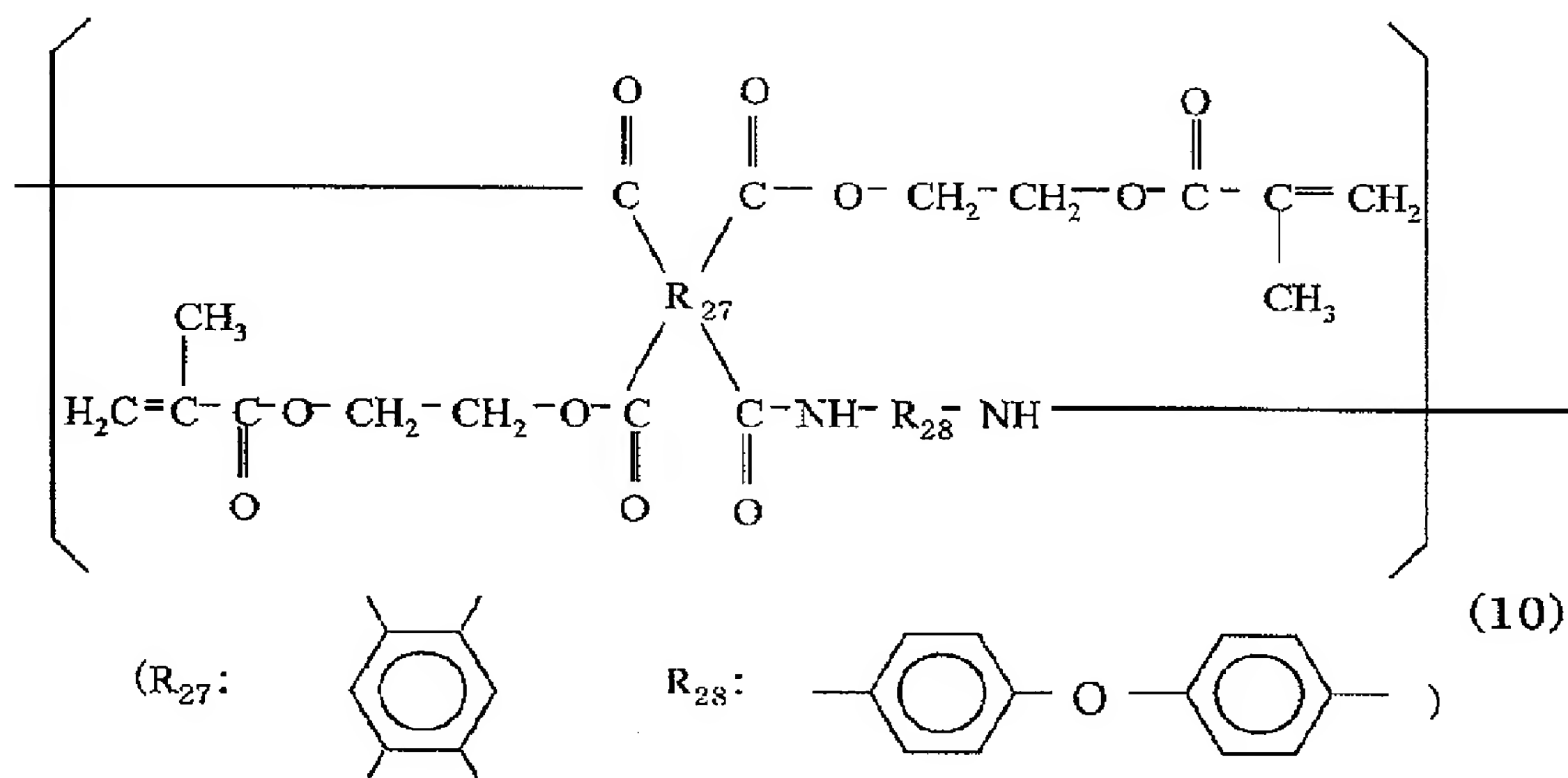
[Description of the Prior Art]

Although the polyimide resin which has the electrical property which was excellent in heat resistance and stood high again, a mechanical characteristic, etc. is conventionally used for the surface-protection film of a semiconductor device, and the interlayer insulation film, There is a demand of the remarkable improvement in heat-resistant cycle nature, heat-resistant shocking nature, etc. in recent years by the shift to the surface mount by high integration of a semiconductor device, enlargement, slimming down of a semiconductor device, a miniaturization, and solder reflow, etc., and also highly efficient resin has come to be needed.

[0003]

The negative-mold photosensitive polyimide resin which the art which gives photosensitivity to polyimide resin itself attracts attention on the other hand, for example, is shown in a following formula (10) is mentioned.

[Formula 8]



[0004]

When this is used, a part of pattern creation process can be simplified, and there is an effect of process shortening and the improvement in the yield, but since solvents, such as N-methyl-2-pyrrolidone, are needed in the case of development, there is a problem in safety and handling nature. Then, the positive type photosensitive resin composition to which development is made in an alkaline aqueous solution is developed (for example, refer to the patent documents 1, the patent documents 2, the patent documents 3, the patent documents 4, and patent documents 5.). The polyamide acid which is a precursor of polyimide resin, and the positive type photosensitive resin composition which comprises an diazo quinone compound which is sensitization material are indicated by these. By exposing, the diazo quinone compound used as these sensitization material causes a chemical change, and becomes meltable to an alkaline aqueous solution. However, since the rate of change has the large absorption to the light of it being not only about 40% but itself, when it applies to a thick film, sufficient light even for the membranous bottom does not arrive. Therefore, in order to carry out the opening of the exposure part, many light exposures were needed, and there was a problem that sensitivity became low.

[0005]

Although phenol novolak resin is used as base resin, the positive type photosensitive resin composition represented by the resist for semiconductors using ultraviolet rays, such as g line and i line, as a light source, Since above-mentioned polyamide resin has the small hydroxyl group concentration per unit molecular weight compared with these, the lysis inhibition ability to the alkaline aqueous solution demonstrated by interacting with an diazo quinone compound is weak, and the amount of film decreases of the unexposed part after development is large. Therefore, since an unexposed part becomes below the thickness made into the purpose before dissolution removal of the exposure part is fully carried out with a developing solution, not only sensitivity falls as a result, but the dimensional stability of an opening falls by deleting the wall surface of a pattern. According to the reason do not interact with an diazo quinone compound in the case of a carboxyl group, and also the solubility over an alkaline aqueous solution is very higher than a phenolic hydroxyl group. The lysis inhibition ability of an unexposed part is not demonstrated, but there is a problem to which the formation of the target thickness not only not being obtained but a pattern itself becomes difficult. In the case of the carboxyl group blocked by the suitable protective group, there is tolerance of enough over the alkaline aqueous solution of an unexposed part, but there is a problem that the fall of sensitivity is seen since the solubility of an exposure part is inferior, and the remainder (SCUM) of resin is seen after development.

[0006]

Then, the chemical amplification type positive type photosensitive resin composition which took in the catalysis by a photochemical reaction is developed. The this chemical amplification type positive type photosensitive resin composition comprises photo-oxide generating material which generates acid by the exposure of base resin and light which were generally protected by the suitable acid labile group in the hydroxyl group or the carboxyl group. The development mechanism of the this chemical amplification type positive type photosensitive resin composition is as follows. The base resin protected by the acid labile group in the unexposed part has tolerance in the alkaline aqueous solution which is a developing solution. On the other hand, an exposure part is diffused by heat treatment after the acid by which it was generated from photo-oxide generating material being exposed, works as a catalyst, is desorbed from the protective group

in base resin, reproduces a hydroxyl group or a carboxyl group, and becomes meltable to an alkaline aqueous solution. The soluble difference of this exposure part and unexposed part is used, and formation of the coat pattern of only an unexposed part is attained by carrying out dissolution removal of the exposure part. The apparent quantum yield of this catalyst acid is high in order for after an elimination reaction to exist and to trigger many reactions, and since high sensitivity-ization not only becomes easy, but high dissolution contrast is acquired, high resolution-ization is also expectable. As resist for semiconductors, although the No. 2847414 gazette, the No. 2848611 gazette, JP,3-249654,A, JP,9-230588,A, etc. are mentioned, for example, The base resin currently used for these is mainly polyhydroxy styrene, although high resolution is obtained, it is lacking in heat resistance, and it is not suitable for the surface-protection film of a semiconductor device, and an interlayer insulation film use.

[0007]

The chemical amplification type photosensitive resin composition which used polyimide resin or polyamide resin for base resin is indicated as the surface-protection film of a semiconductor device, and an interlayer insulation film use (for example, refer to the patent documents 6, the patent documents 7, the patent documents 8, and patent documents 9.). However, in order that a hydroxyl group may remain even after making it harden with heat, humidity-tolerant reliability falls, or the base resin currently indicated. Since sufficient dissolution contrast was not acquired, as a result, neither the fall of resolution nor the target thickness was obtained by the increase in the amount of film decreases of an unexposed part, and high sensitivity also had problems, like side etch is large and profile nature is bad.

[0008]

[Patent documents 1]

JP,3-247655,A,

[Patent documents 2]

JP,5-204156,A,

[Patent documents 3]

JP,6-258836,A,

[Patent documents 4]

JP,10-186658,A,

[Patent documents 5]

JP,10-307394,A

[Patent documents 6]

JP,3-763,A

[Patent documents 7]

JP,4-120171,A

[Patent documents 8]

JP,11-202489,A

[Patent documents 9]

JP,2001-194791,A

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

This inventions are high sensitivity and high resolution, and the amount of film decreases of the unexposed part after development provides the semiconductor device using the positive type photosensitive resin composition and it which have little characteristic.

[0010]

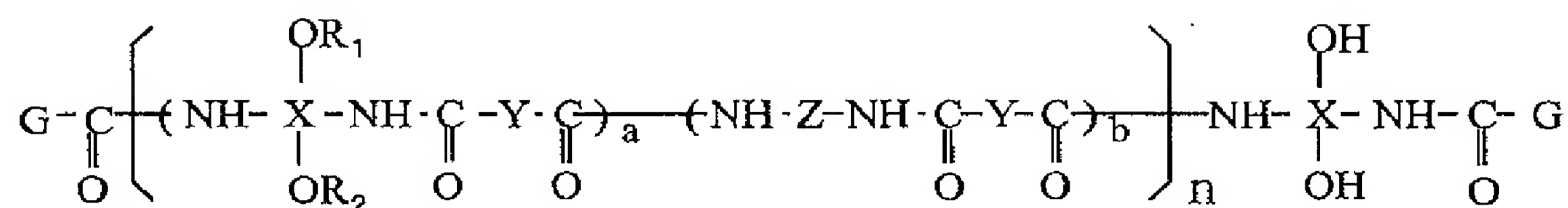
[Means for Solving the Problem]

This invention,

[1] Polyamide resin (A) shown by a general formula (1), a compound (B) which generates acid by light, A positive type photosensitive resin composition containing a compound (C) and a solvent (D) which were protected by an acid labile group which disassembles a hydroxyl group of a phenolic compound shown by a general formula (2) under existence of acid,

[0011]

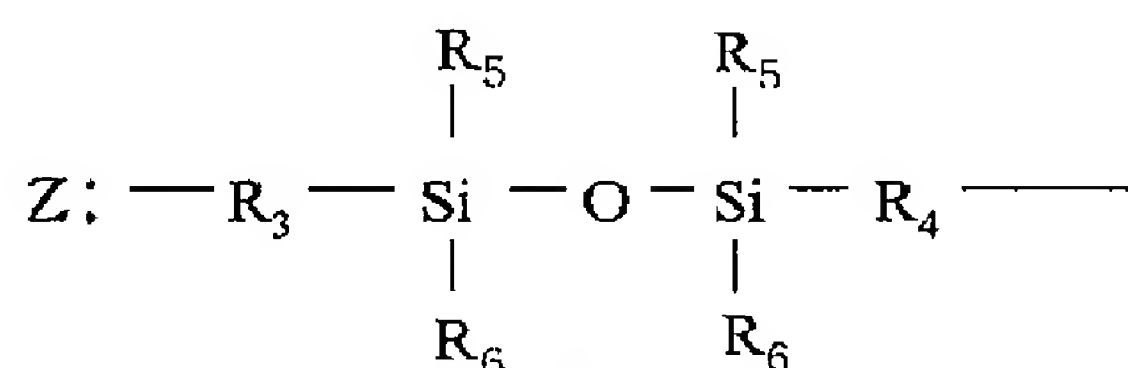
[Formula 9]



(1)
 R_1, R_2 : 水素原子、炭素数 2 ～ 20 のアルコキシカルボニル基、
 炭素数 2 ～ 20 のアルコシアルキル基、
 炭素数 1 ～ 10 のアルキル置換シリル基、
 テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基
 の内から選ばれた 1 つを表し、全 R_1, R_2 の 5 ～ 80 % は
 炭素数 2 ～ 20 のアルコキシカルボニル基、
 炭素数 2 ～ 20 のアルコシアルキル基、
 炭素数 1 ～ 10 のアルキル置換シリル基、
 テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基
 を示し、それぞれ同じでも異なってもよい。

X: 4価の環式化合物基

Y: 2価の環式化合物基



(R_3, R_4 : 2価の有機基、 R_5, R_6 : 1価の有機基)

G: アルケニル基又はアルキニル基を少なくとも 1 個を有する
 脂肪族基又は環式化合物基

a, b はモル分率を示し、 $a + b = 100$ モル%

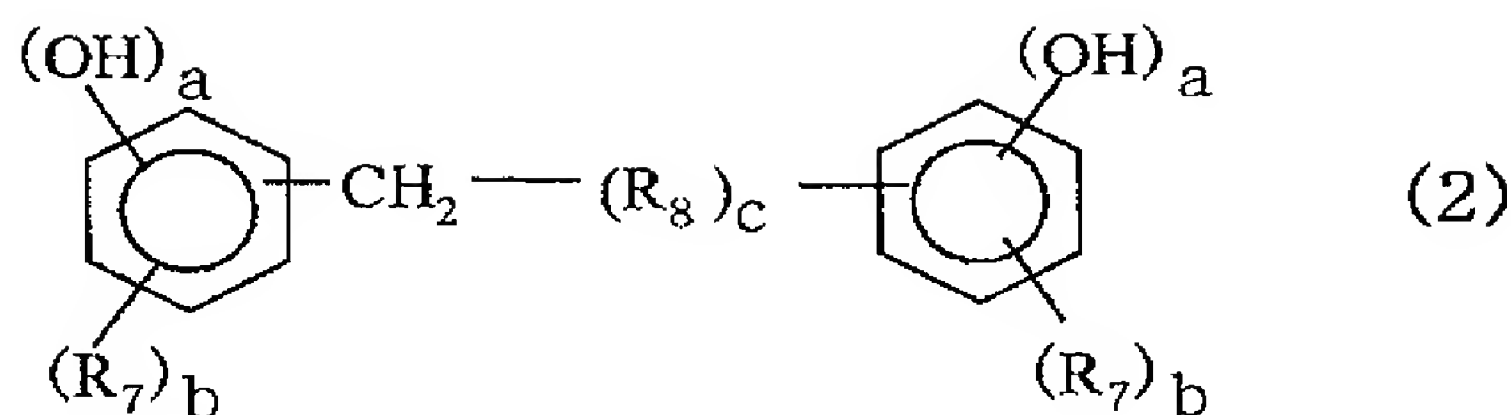
$a = 60 \sim 100$ モル%

$b = 0 \sim 40$ モル%

$n = 2 \sim 300$

[0012]

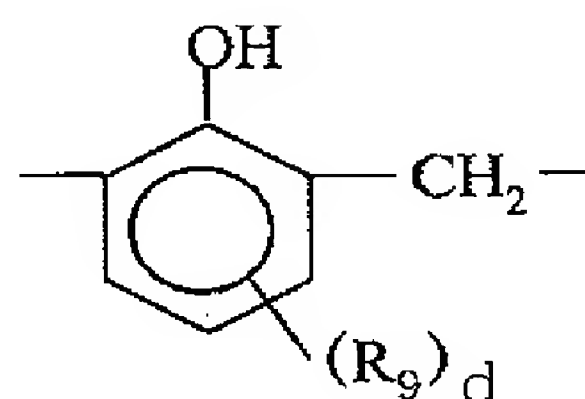
[Formula 10]



(式中、 R_7 はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換されたアリール基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。 $b=0\sim3$ の整数である。

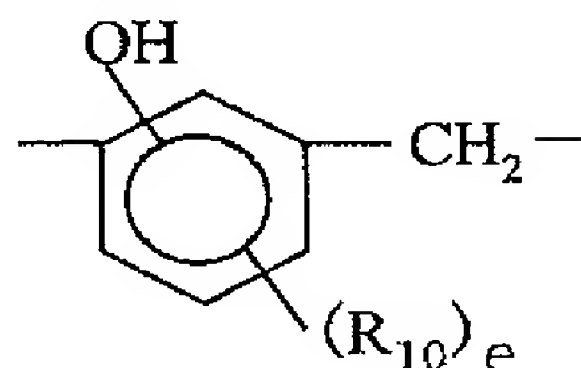
$c=0$ のとき、 $a=2$ であり、両末端に位置する各芳香族基上の水酸基のうち、少なくとも1つはo位に結合している。

$c=1$ 又は2のとき、 $a=1$ 又は2であり、両末端に位置する各芳香族基上の水酸基の内、少なくとも1つはo位に結合している。 R_8 は、

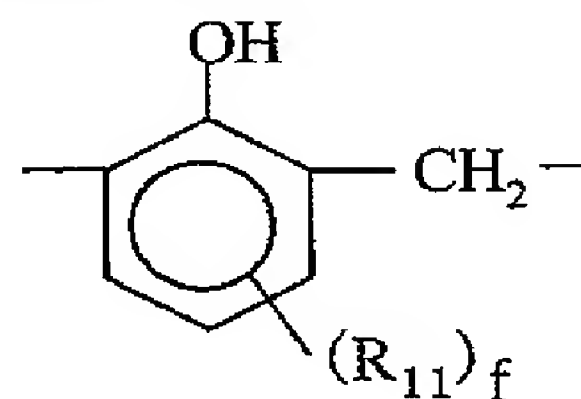


を表す。 R_9 はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。 $d=0\sim3$ の整数である。

$c=3$ のとき、 $a=1$ 又は2である。 R_8 は、



を表し、その内、少なくとも1つは、



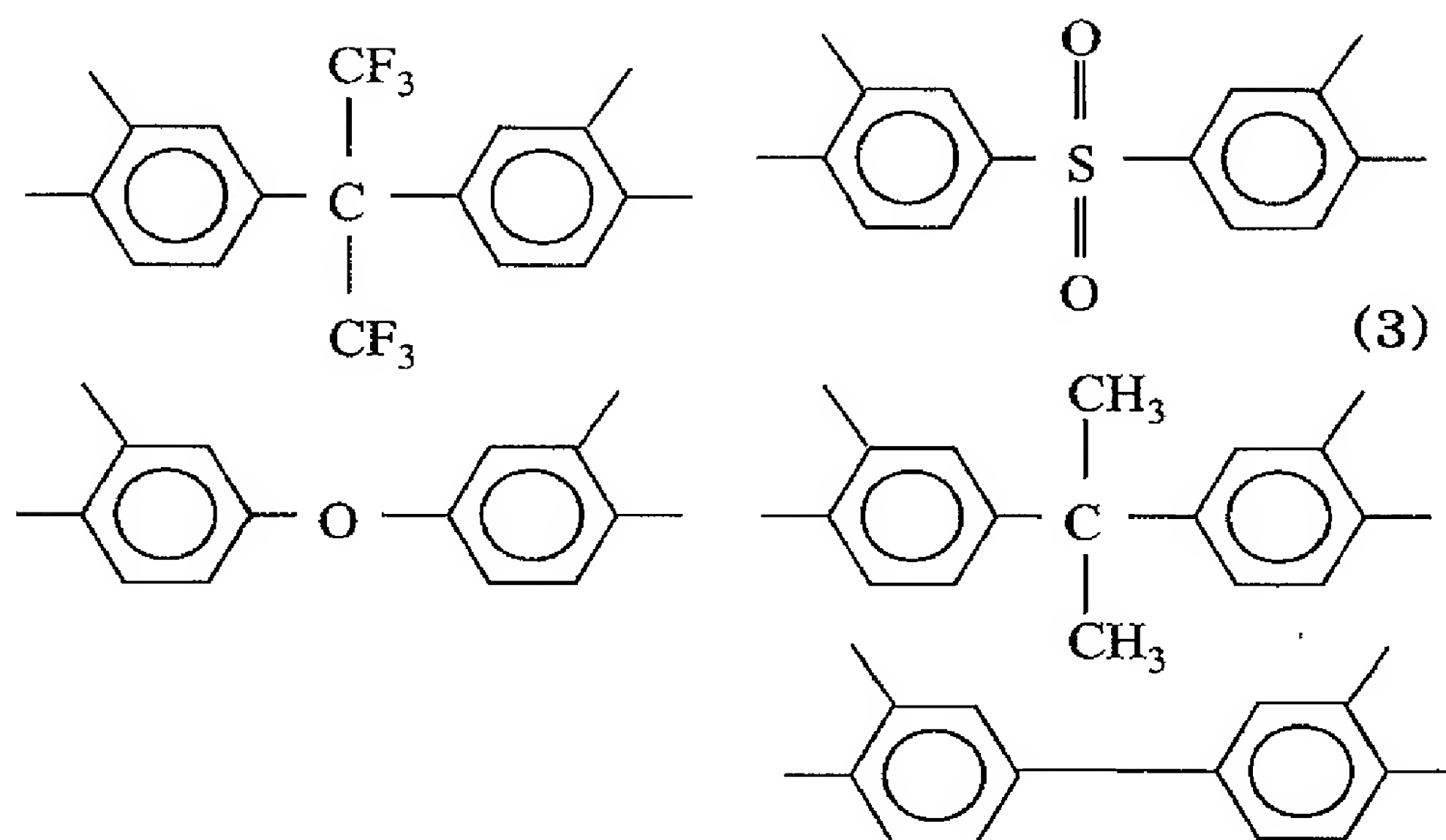
を表す。 R_{10} 、 R_{11} はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。 $e=0\sim3$ の整数、 $f=0\sim3$ の整数である。)

[0013]

[2] The positive type photosensitive resin composition given in ** [1] paragraph in which it comes to choose out of the group of a formula (3) X in the polyamide resin shown by a general formula (1),

[0014]

[Formula 11]

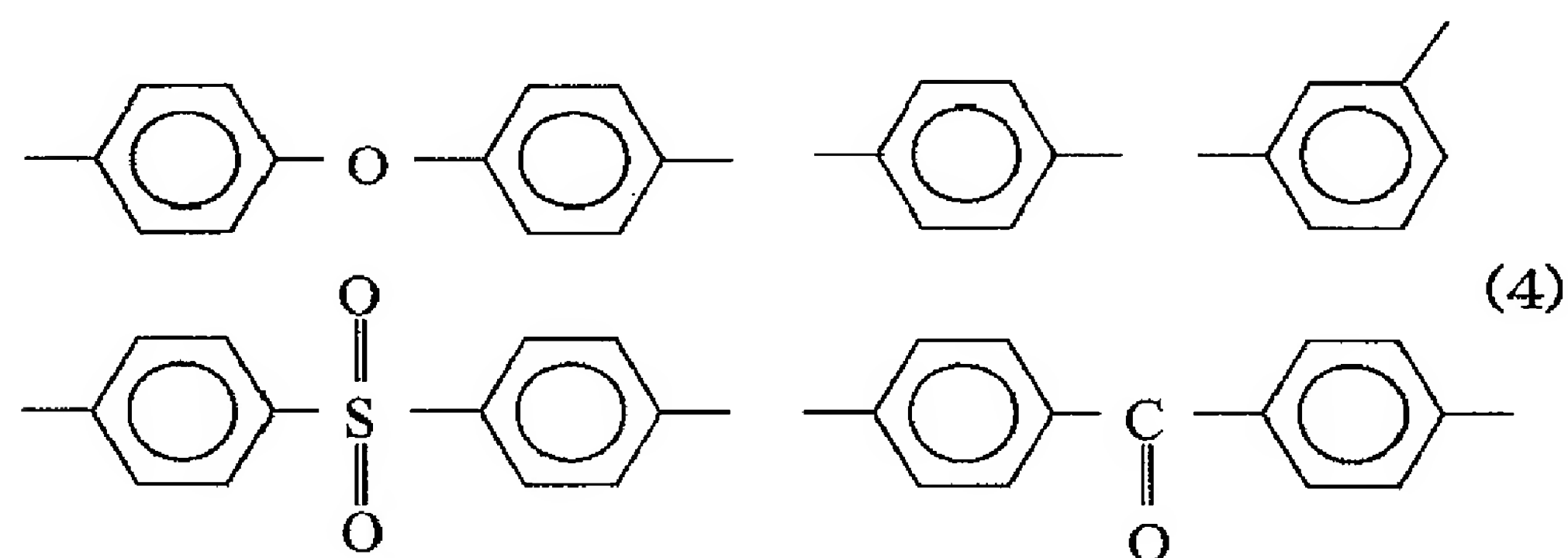


[0015]

[3] The ** [1] paragraph or the positive type photosensitive resin composition given in [2] paragraphs in which it comes to choose out of the group of a formula (4) Y in the polyamide resin shown by a general formula (1),

[0016]

[Formula 12]



[0017]

[4] The compound (C) protected by the acid labile group decomposed under existence of acid the hydroxyl group of the phenolic compound shown by a general formula (2), ** [1] which is the compound protected by the tetrahydropyranyl group or the substituent chosen from the tetrahydrofuranyl group – a positive type photosensitive resin composition given in [3] paragraphs,

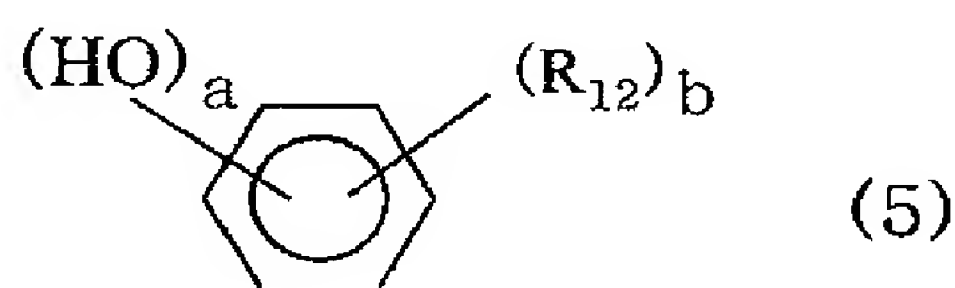
A solvent (D) [5] Cyclic ketone of the carbon numbers 3-10, annular lactone of the carbon numbers 3-10, Dimethyl sulfoxide, propylene glycol monoalkyl ether, ** [1] - the positive type photosensitive resin composition given in [4] paragraphs which it comes to choose out of propylene glycol monoalkyl ether acetate, dipropylene glycol monoalkyl ether, methyl lactate, ethyl lactate, and butyl lactate,

[6] A positive type photosensitive resin composition in which a positive type photosensitive resin composition of a statement contains a phenolic compound (E) in either of the ** [1] paragraph - [5] paragraphs further,

[7] A positive type photosensitive resin composition given in ** [6] paragraph in which it comes to choose a phenolic compound (E) out of a group of a general formula (5), (6), (7), (8), and (9),

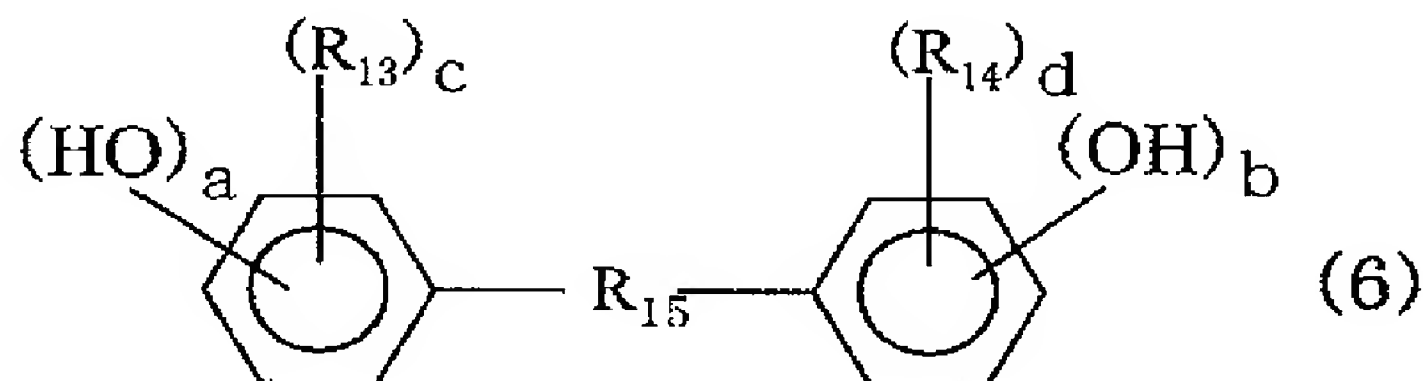
[0018]

[Formula 13]



(式中、 R_{12} はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。

$a=1\sim3$ の整数、 $b=0\sim3$ の整数である。)



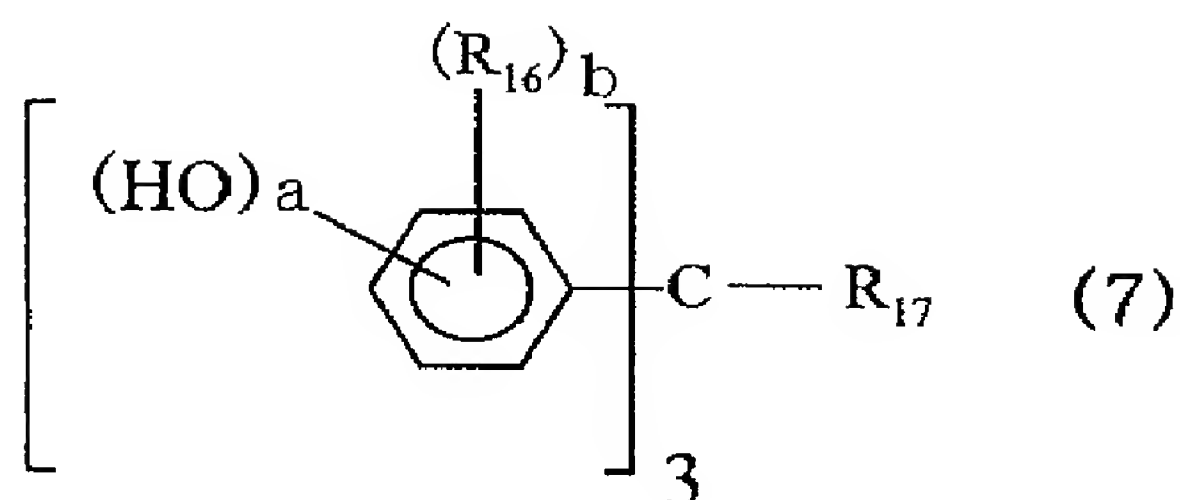
(式中、 R_{13} 、 R_{14} はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。

$a=0\sim3$ の整数、 $b=0\sim3$ の整数であり、 $a+b\geq 2$ である。 $c=0$ 又は1、 $d=0$ 又は1である。

R_{15} は、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ の内から選ばれた1つを表す。)

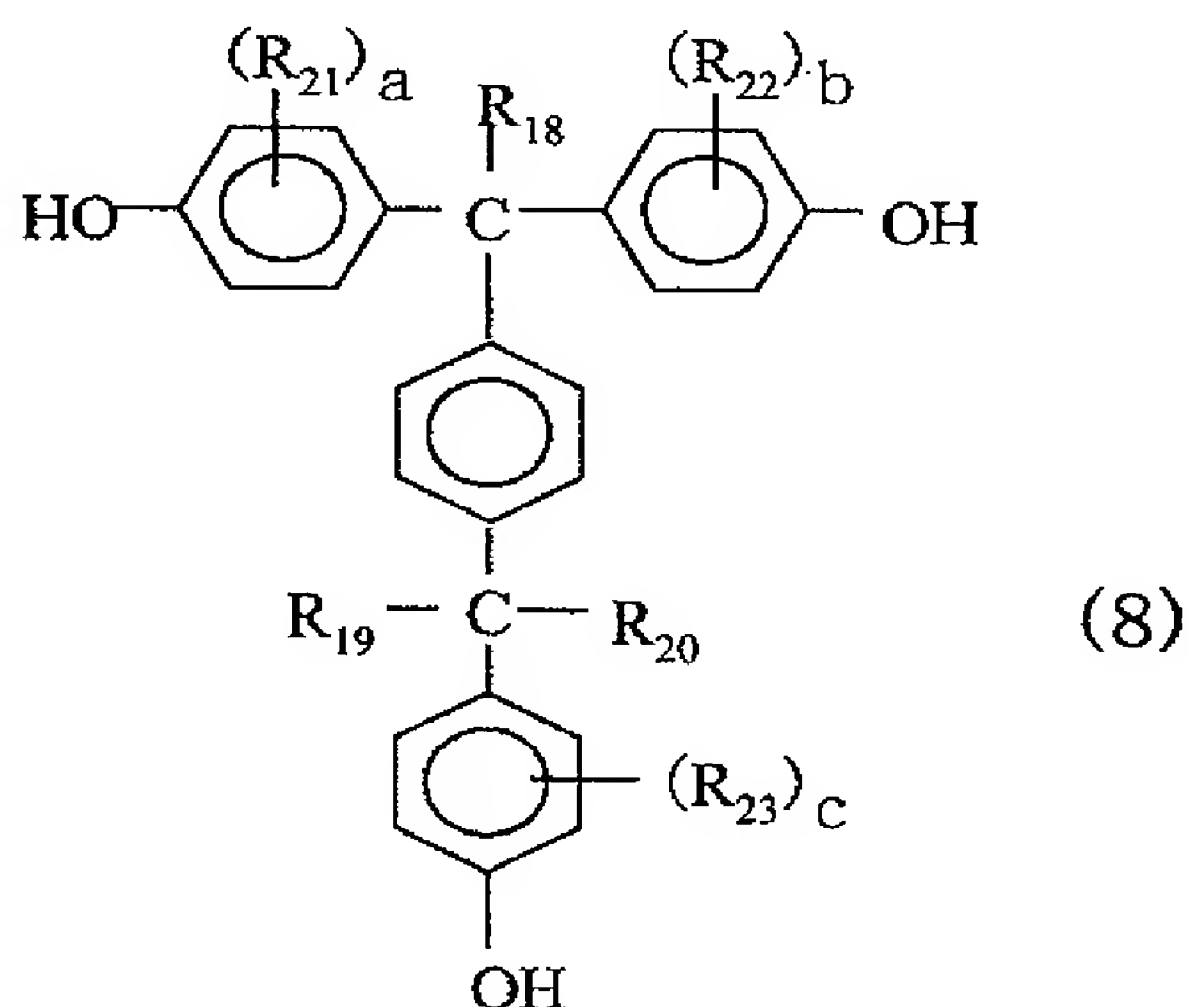
[0019]

[Formula 14]



(式中、 R_{16} はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の中から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。 $a=1\sim3$ の整数、 $b=0\sim2$ の整数である。)

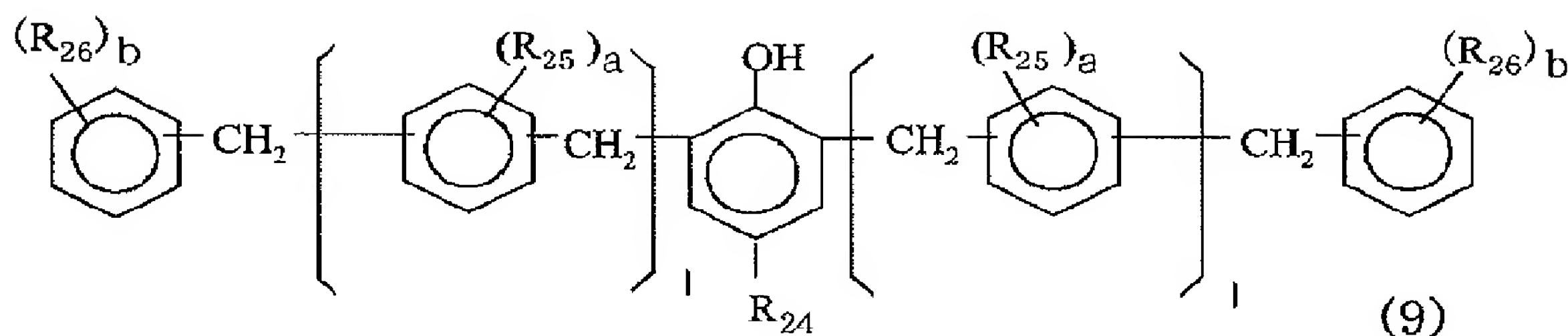
R_{17} は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、置換されたアリール基の中から選ばれた1つを表す。それぞれ同じでも異なってもよい。)



(式中、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の中から選ばれた1つを表す。 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} はそれぞれハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の中から選ばれた1つを表す。 a 、 b 、 c は0～2の整数である。)

[0020]

[Formula 15]



(式中、 R_{24} は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換されたアリール基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、 R_{25} は水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シクロアルキル基の内から選ばれ、少なくとも1つは水酸基である。それぞれ同じでも異なってもよい。
 R_{26} は水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シクロアルキル基の内から選ばれ、少なくとも1つは水酸基である。それぞれ同じでも異なってもよい。
 $l=0\sim3$ の整数、 $a=1\sim3$ の整数、 $b=1\sim3$ の整数である。)

[0021]

[8] A semiconductor device which applies a positive type photosensitive resin composition given in either of the ** [1] - [7] paragraphs on a semiconductor device, and is characterized by prebaking, exposure, exposure afterbaking, and being obtained by developing negatives and heating,

[9] Thickness after a heating drying ring closure applies a positive type photosensitive resin composition on a semiconductor device so that it may be set to 0.1-30 micrometers, and they are prebaking, exposure, exposure afterbaking, and a semiconductor device given in ** [8] paragraph produced by developing negatives and heating,

It comes out.

[0022]

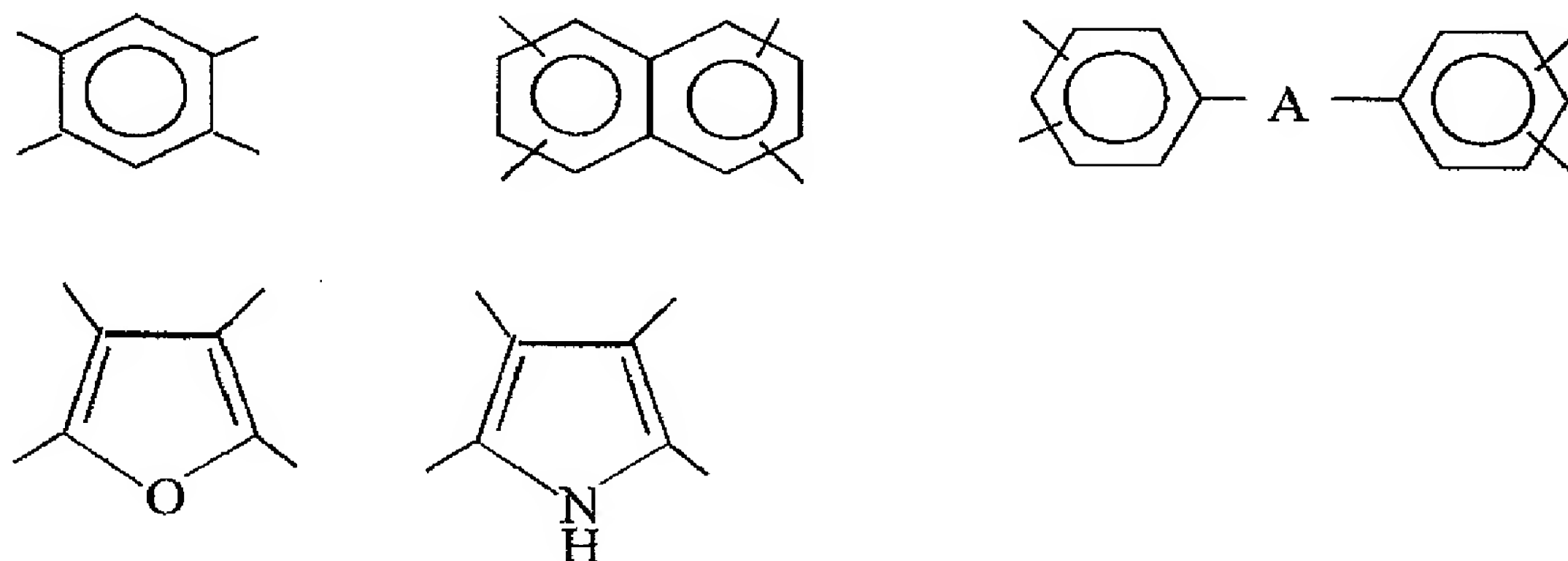
A screw in which polyamide resin of a general formula (1) has the structure of X (aminophenol), After reacting dicarboxylic acid or dichloride dicarboxylate, and a dicarboxylic acid derivative which have the structure of silicone diamine and Y which have the structure of Z blended by necessity, it is obtained by making a protective group used as an acid labile group replace by a phenolic hydroxyl group in polyamide resin. In order to raise a reaction yield etc. in the case of dicarboxylic acid, an active ester type dicarboxylic acid derivative to which 1-hydroxy-1,2,3-benzotriazol etc. were made to react beforehand may be used. As for a protective group used as an acid labile group, an alkoxycarbonyl group of the carbon numbers 2-20, an alkoxyalkyl group of the carbon numbers 2-20, an alkylation silyl group of the carbon numbers 1-10, a tetrahydropyranyl group, and a tetrahydrofuranyl group are mentioned. There are few amounts of film decreases of an unexposed part after development, and in order to obtain resin with large dissolution contrast of an exposure part and an unexposed part, it is required to replace 5 to 80% of all the hydroxyl groups in polyamide resin by a protective group used as an acid labile group. At the time of less than 5%,

since lysis inhibition ability with a sufficient unexposed part cannot be demonstrated, if the amount of film decreases becomes large and exceeds 80%, sensitivity not only falls, but the solubility of an exposure part will also become extremely late and it will become easy to generate the remainder (SCUM) of resin after development. After development, if this polyamide resin is heated at about 300–400 **, a drying ring closure will be carried out, and heat resistant resin is obtained in a form of polybenzooxazol.

[0023]

X of polyamide resin of a general formula (1) of this invention -- for example

[Formula 16]



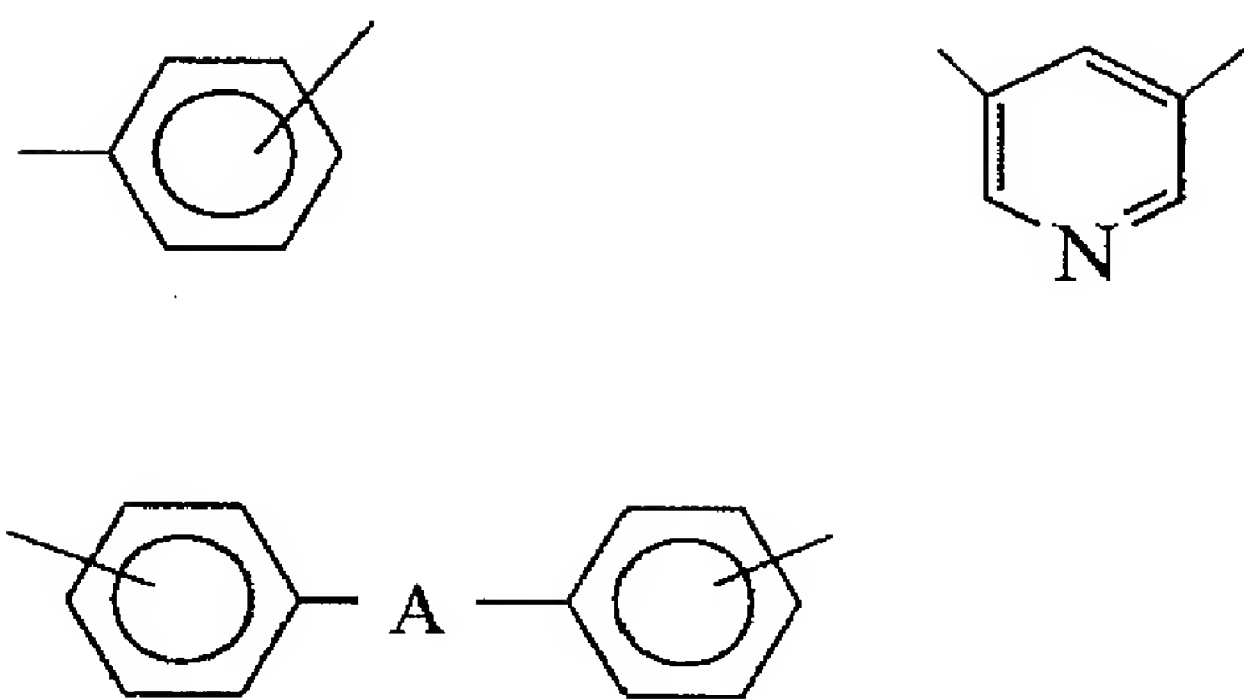
(式中A: 単結合, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$)

Although it is by **, it is not limited to these. Especially, it is chosen out of the group shown by a formula (3) as a desirable thing, and two or more sorts may be used in these.

[0024]

Y of polyamide resin of a general formula (1) -- for example

[Formula 17]



(式中A: 単結合, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$,
 $-\text{NHCO}-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$)

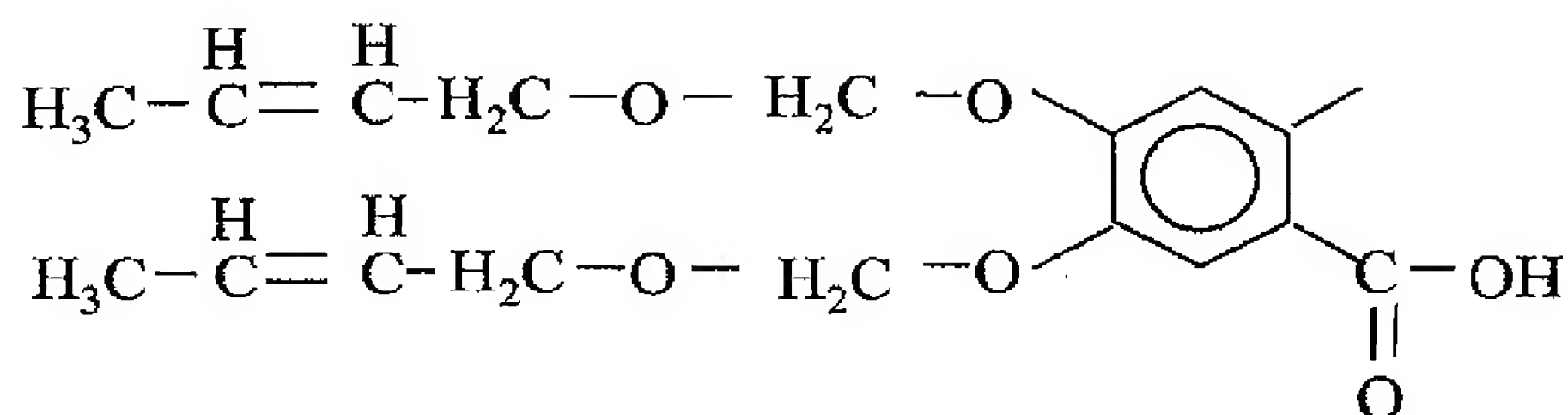
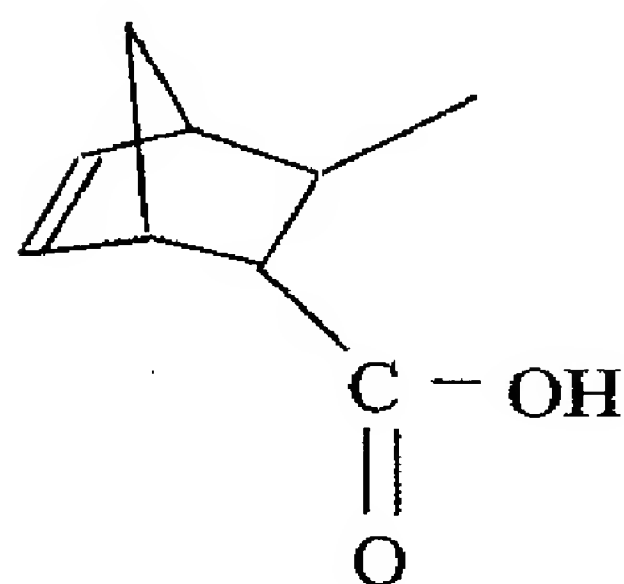
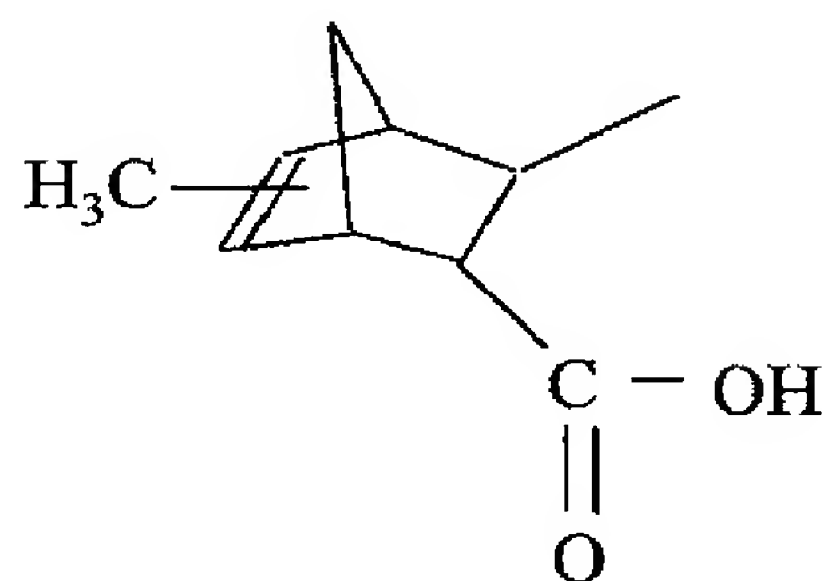
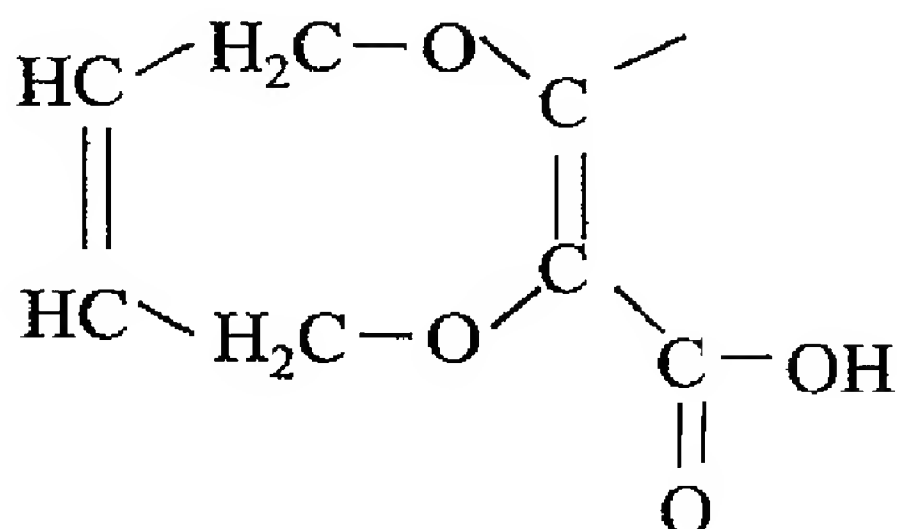
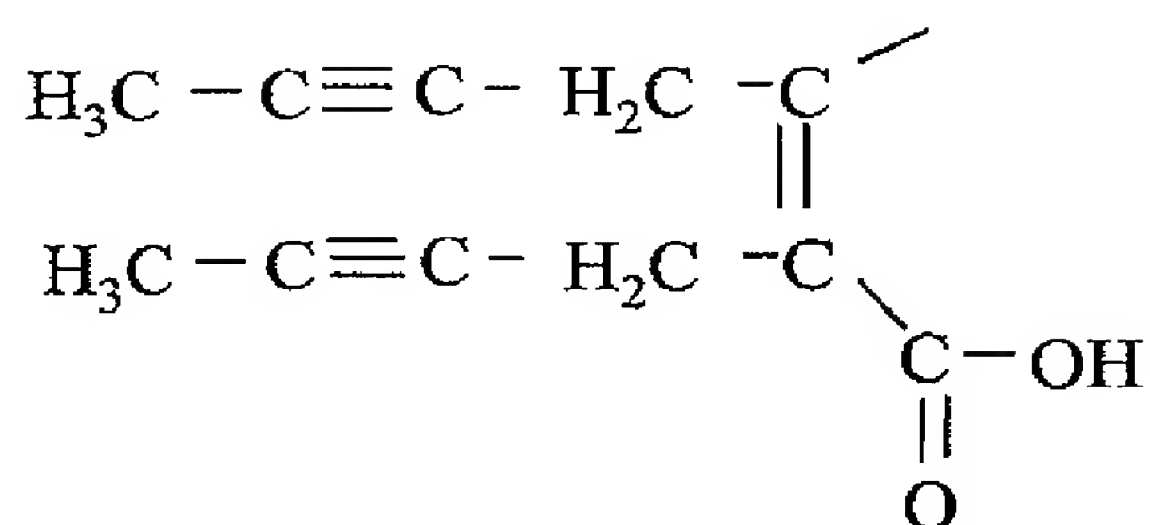
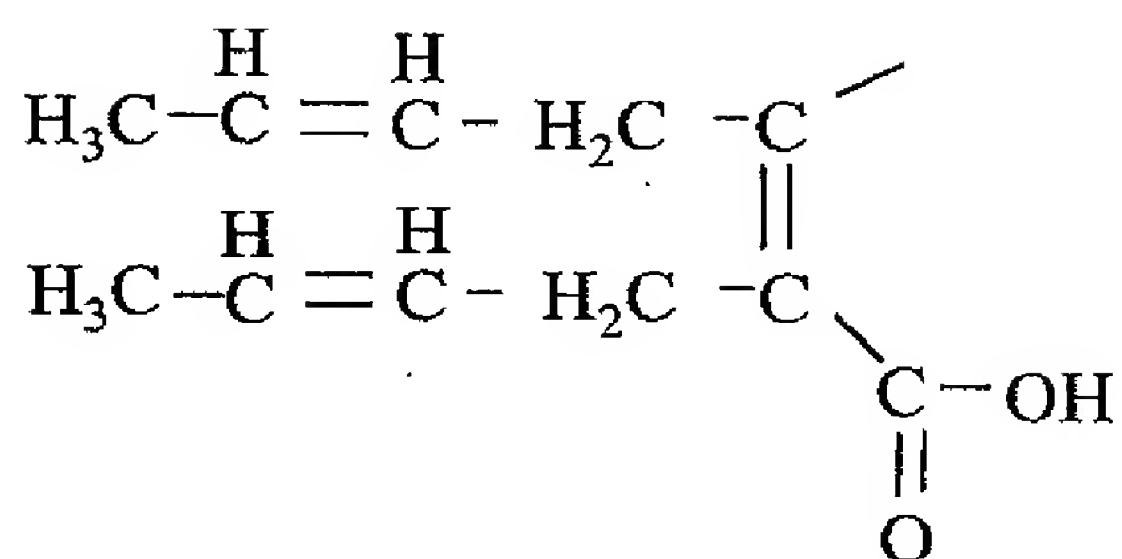
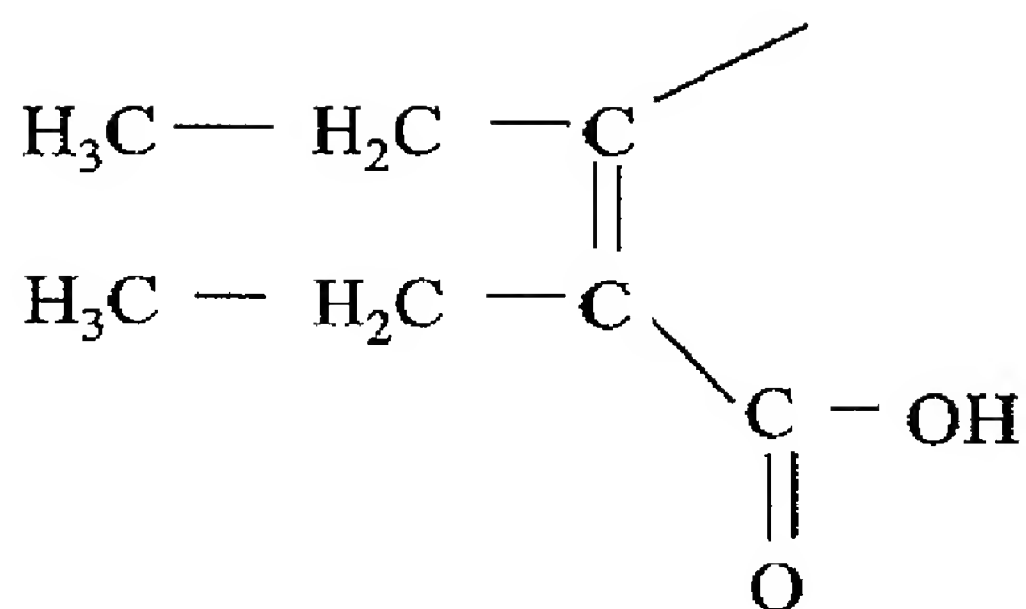
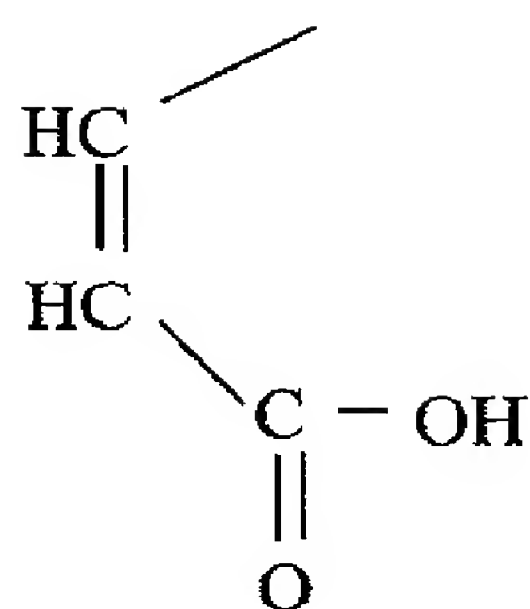
Although it is by **, it is not limited to these. In these, especially, it is chosen out of the group shown by a formula (4) as a desirable thing, and two or more sorts may be used.

[0025]

After the positive type photosensitive resin composition of this invention makes the screw (aminophenol) which has the structure of X, the dicarboxylic acid which has the structure of Y, dichloride dicarboxylate, or a dicarboxylic acid derivative react and compounds polyamide resin from a viewpoint of preservability, It is important to cap the amino group of an end using the acid anhydride containing the aliphatic group which has an alkenyl group or at least one alkynyl group, or a cyclic compound group. as the basis resulting from the acid anhydride containing the aliphatic group which has an alkenyl group or at least one alkynyl group, or a cyclic compound group — for example

[0026]

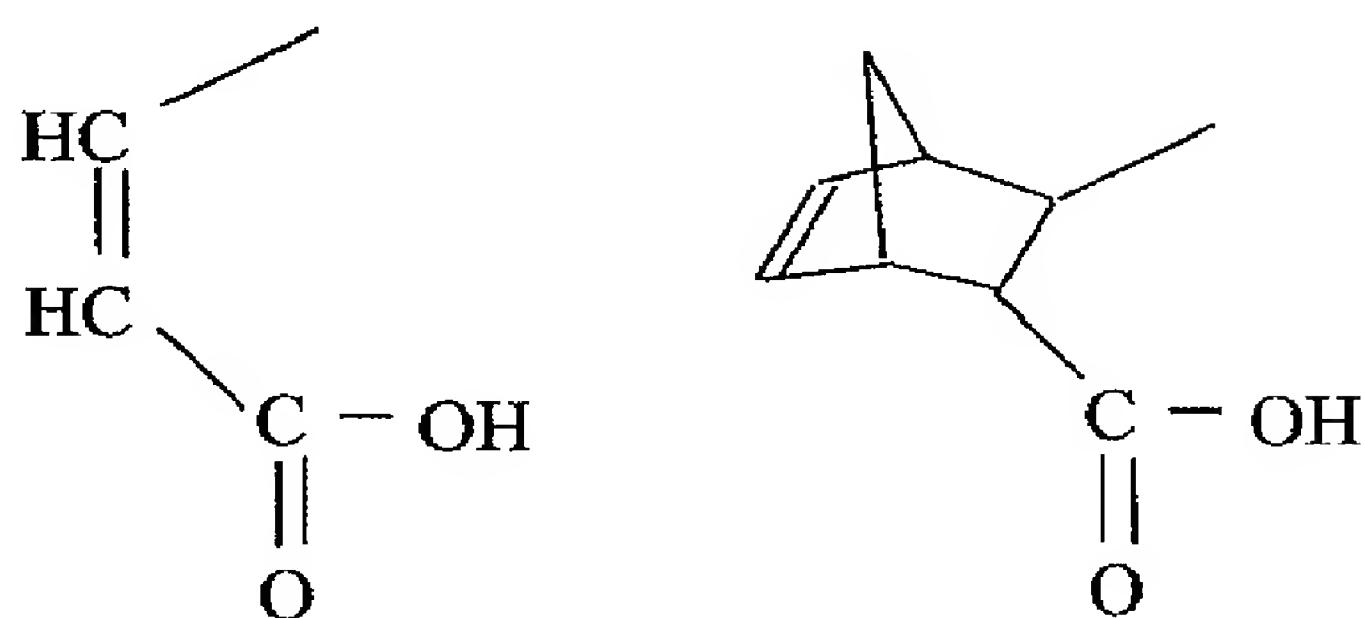
[Formula 18]



Although ** is mentioned, it is not limited to these.

[0027]

As a thing especially desirable in these,
[Formula 19]

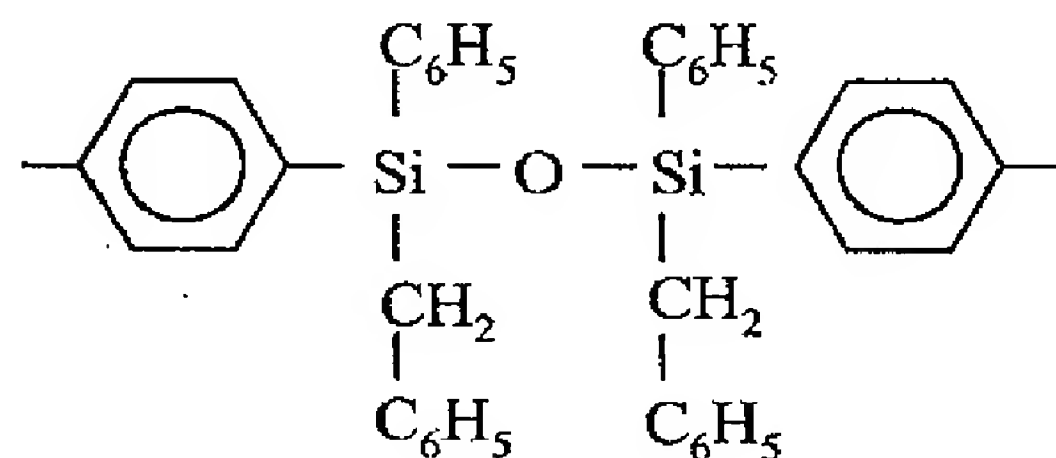
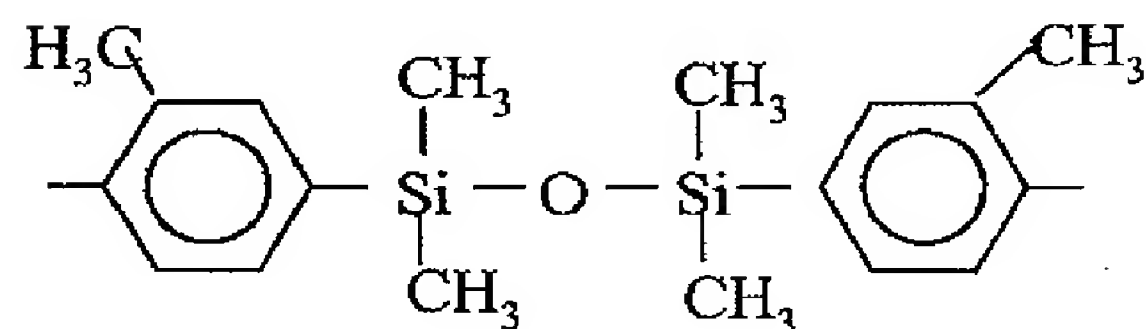
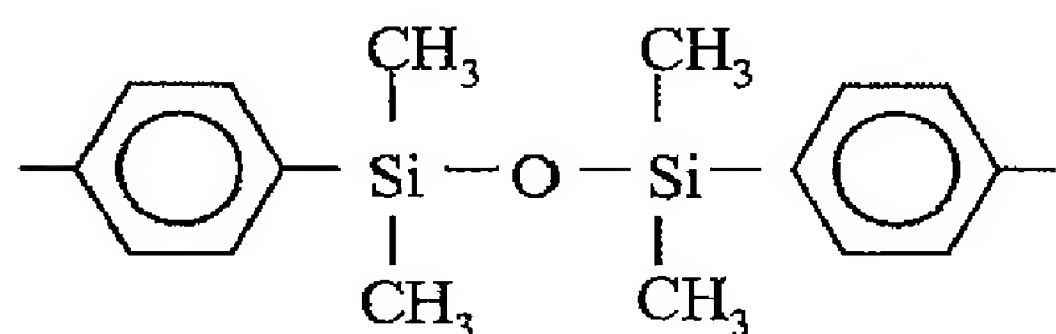
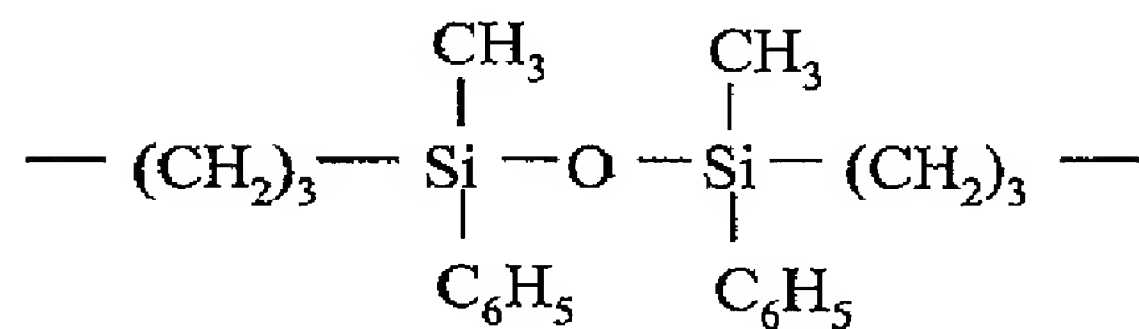
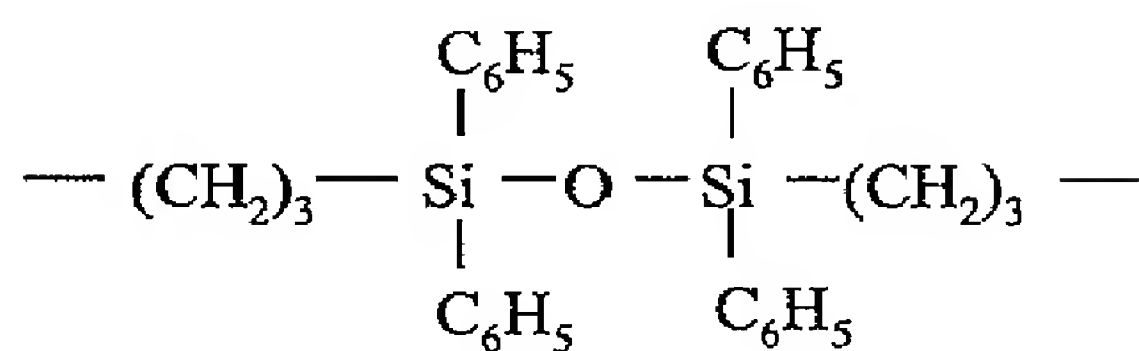
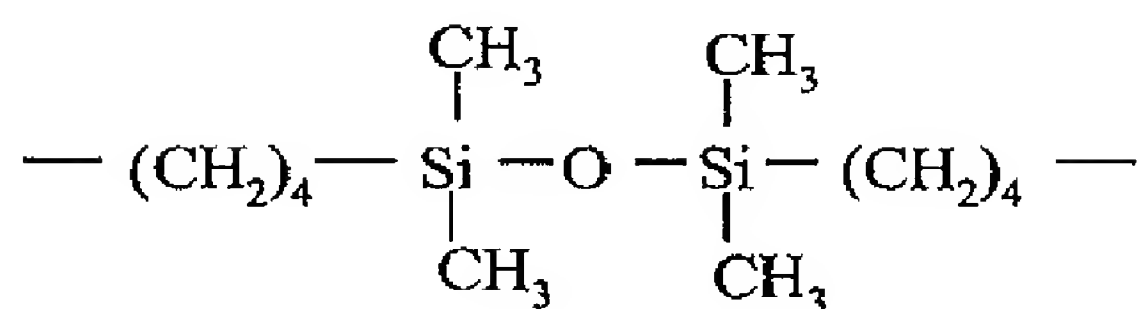
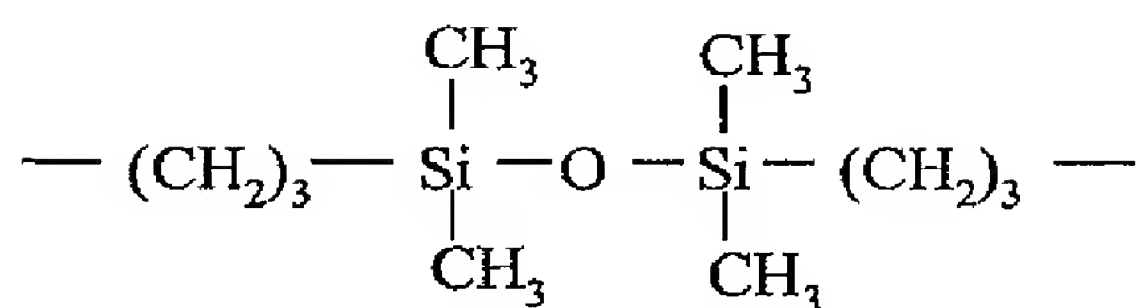


It is chosen more and two or more sorts may be used.

[0028]

Z of the polyamide resin of a general formula (1) used as occasion demands -- for example

[Formula 20]



[0029]

Although it is by **, it is not limited to these, and two or more sorts may be used.

To a substrate like a silicon wafer for example, especially Z of a general formula (1) is used, when

outstanding adhesion is required, but the using rate b is to a maximum of 40-mol %. If 40-mol % is exceeded, the solubility of resin to a developing solution will fall extremely, the development remainder (SCUM) occurs, and pattern processing becomes impossible. In use of these X, Y, and Z, it does not matter even if it is one kind, respectively and is two or more kinds of mixtures. Although it is 2-300, since n of a general formula (1) has after development a possibility that it may be generated by SCUM when 300 is exceeded, it is not preferred.

[0030]

A compound (B) which is used for a positive type photosensitive resin composition of this invention and which generates acid by light,

Photograph.Sci.Eng., 18, p387 (1974), CHEMTECH, Oct.p624 (1980), Polym.Mater.Sci.Eng., 72, p406 (1995), Macromol.Chem.Rapid Commun.14, p203 (1993), J. Photopolym.Sci.Technol., 6, and the onium salt of p67 (1993) statement. Macromolecules, 21, p2001 (1988), Chem.Mater.3, p462 (1991), Proc.SPIE, 1086, and 2-nitrobenzyl ester of two (1989) statements. J. Photopolym.Sci.Technol., 2, p429 (1989), Proc.SPIE, 1262, and the N-imino sulfonate of p575 (1990) statement. Polym.Mat.Sci.Eng. and the naphthoquinonediazide 4-sulfonic ester of 61,269 (1989) statements. J. The halogen system compounds of Photopolym.Sci.Technol., 4, p389 (1991), Proc.SPIE, 2195, and p173 (1994) statement are mentioned. These may be independent or may be used two or more sorts.

[0031]

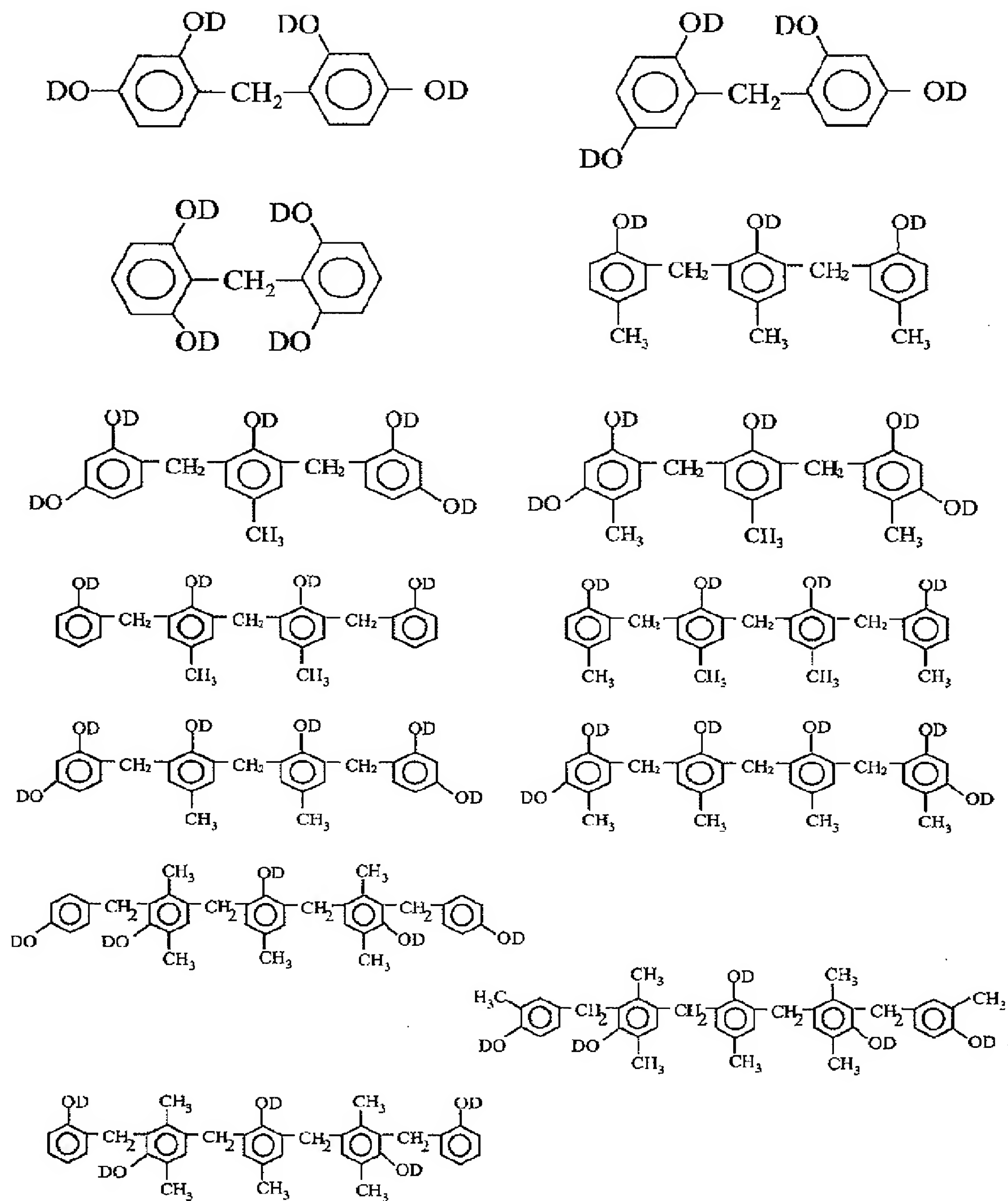
It is important for a positive type photosensitive resin composition of this invention to blend a compound (C) protected by an acid labile group which disassembles a hydroxyl group of a phenolic compound shown by a general formula (2) under existence of acid in order to raise dissolution contrast of an exposure part and an unexposed part further. Thereby, tolerance over an alkaline aqueous solution improves in an unexposed part, in an exposure part, when an acid labile group ****s by operation of catalyst acid by which it was generated from photo-oxide generating material, a hydroxyl group is reproduced and a dissolution promotion operation is urged.

[0032]

As an acid labile group decomposed under existence of acid, an alkoxycarbonyl group of the carbon numbers 2-20, Although an alkoxy carbonylmethyl group of the carbon numbers 2-20, an alkoxyalkyl group of the carbon numbers 2-20, an alkylation silyl group of the carbon numbers 1-10, a tetrahydropyranyl group, a tetrahydrofuranyl group, etc. are mentioned, Especially desirable things are a tetrahydropyranyl group and a tetrahydrofuranyl group. Although the following can specifically be mentioned, it is not limited to these. These may be independent or may be used two or more sorts.

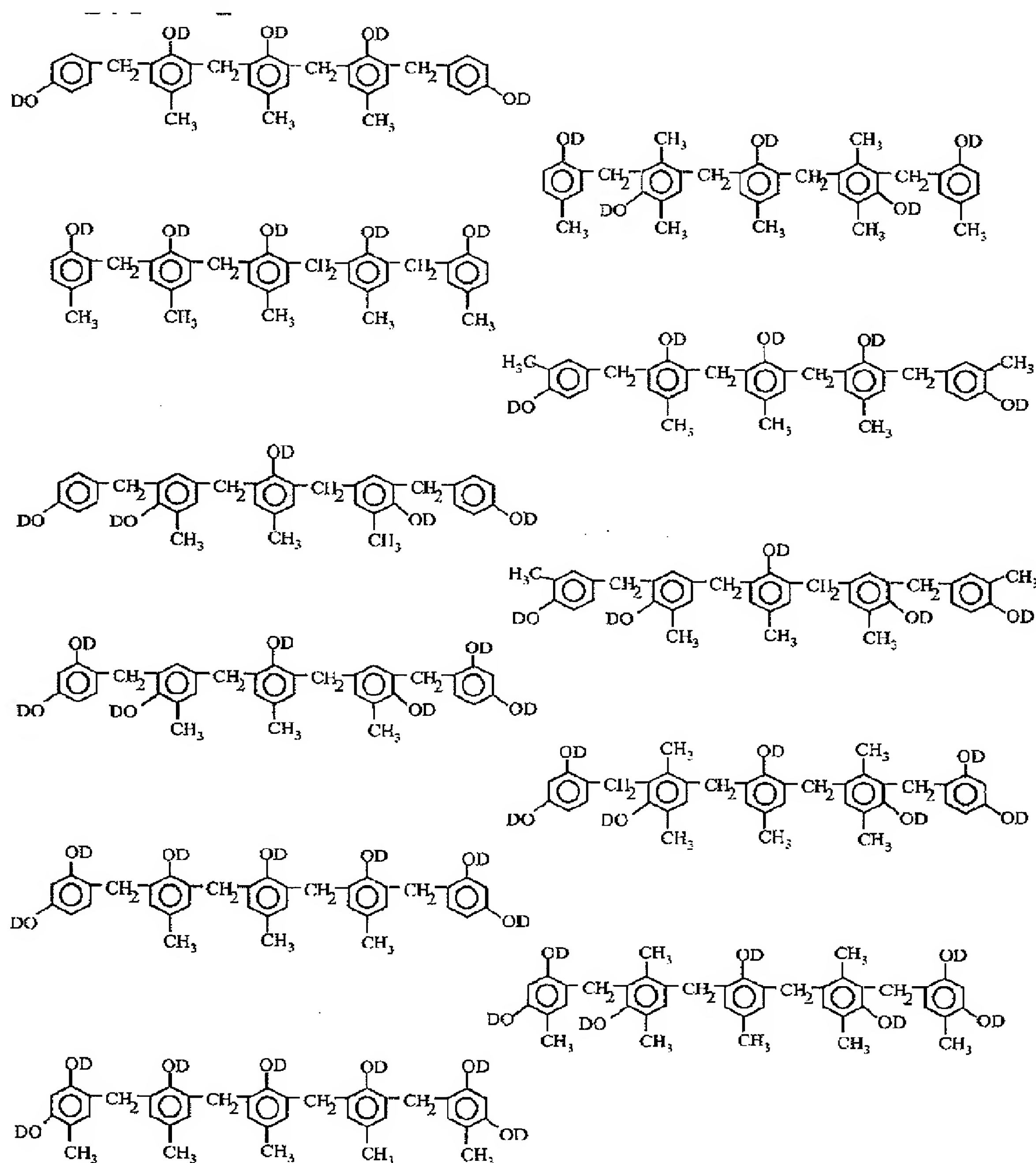
[0033]

[Formula 21]



[0034]

[Formula 22]



(式中Dは水素原子、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基から選ばれ、各化合物においてそれぞれ少なくとも1個は、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基から選ばれた基である。)

[0035]

It is used for it, the positive type photosensitive resin composition of this invention dissolving these ingredients in a solvent (D), and making them into the shape of a varnish. In order to prevent the catalyst acid by which it was generated from photo-oxide generating material being deactivated as a solvent (D), it is

important to choose the solvent which does not contain the nitrogen atom. As a concrete example, cyclic ketone of the carbon numbers 3-10, annular lactone of the carbon numbers 3-10, Dimethyl sulfoxide, diethylene-glycol dialkyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, dipropylene glycol monoalkyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether acetate, 3-methyl-3-methoxybutanol, Methyl lactate, ethyl lactate, butyl lactate, methyl-1,3-butylene-glycol acetate, 1,3-butylene glycol 3-monoalkyl ether, trialkyl benzene, They are mentioned by methyl pyruvate, ethyl pyruvate, methyl-3-methoxy propionate, etc., and as a desirable thing, especially, Gamma-butyrolactone, cyclopentanone, dimethyl sulfoxide, propylene glycol monomethyl ether, Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, dipropylene glycol monomethyl ether, methyl lactate, ethyl lactate, and butyl lactate may be mentioned, these may be independent, or it may mix and they may be used.

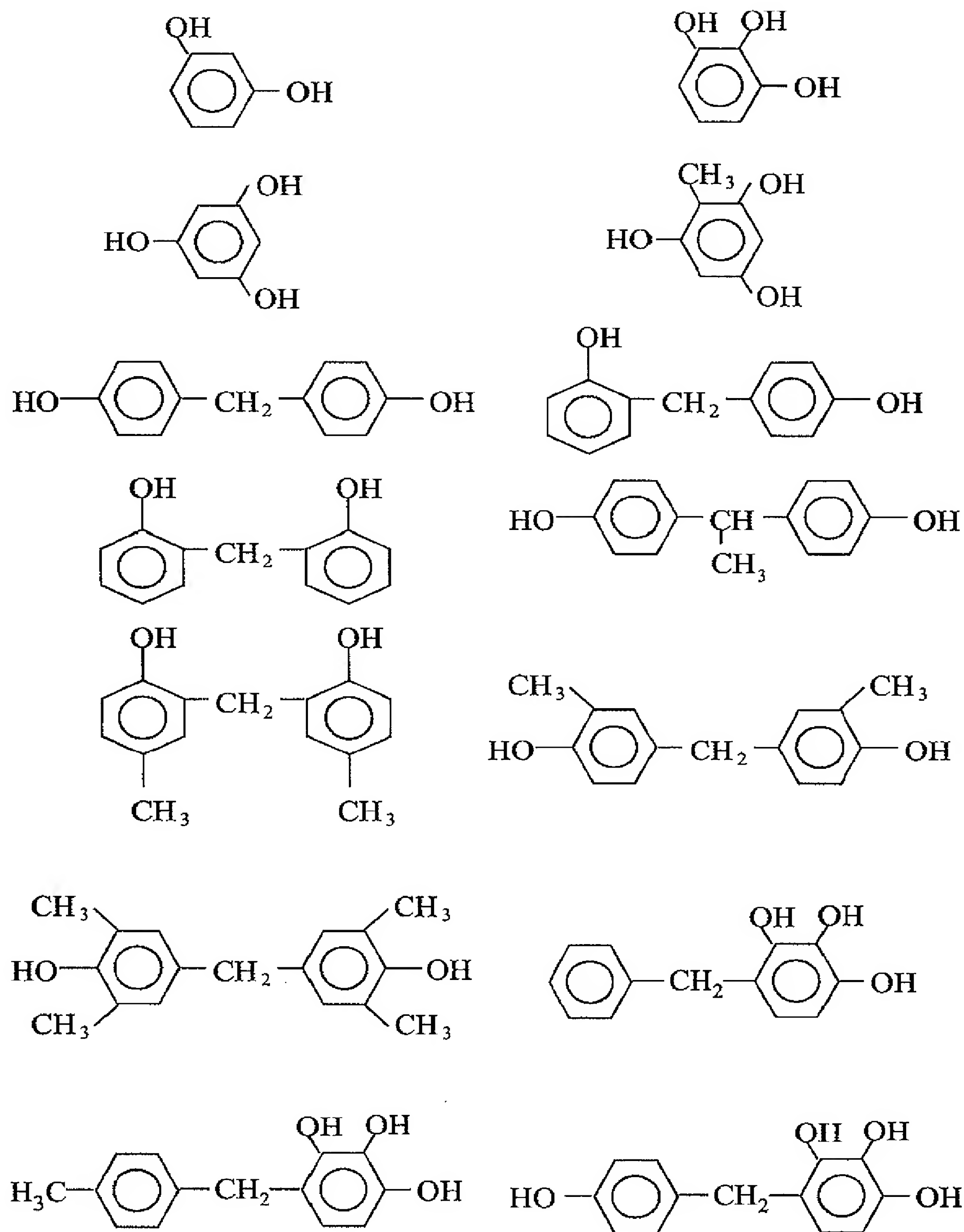
[0036]

It is preferred to blend a phenolic compound (E) with it, in order to promote diffusion of catalyst acid by which it was generated from photo-oxide generating material in a positive type photosensitive resin composition of this invention for the purpose of raising dissolution contrast of an exposure part and an unexposed part. Diffusion of catalyst acid is a thing based on an action (Jpn.J.Appl.Phys., vol.35, Pt.1, No.12B, p6501 (1996)) which goes via a hydrophilic hydroxyl group in a system being shown, An elimination reaction of a protective group is promoted by blending a suitable phenolic compound (E). Since it is meltable to an alkaline aqueous solution, the solubility of an exposure part increases and these phenolic compounds (E) also have work which raises sensitivity. Loadings of a phenolic compound (E) have 1 - 30 preferred weight section to polyamide resin (A)100 weight section shown by a general formula (1). Since a diffusion effect of catalyst acid will no longer be accepted if it is less than one weight section, and there is a possibility that decline remarkable at the time of development in a remaining rate of membrane arises, or a deposit may take place during frozen storage and practicality may be missing when 30 weight sections are exceeded, it is not desirable.

[0037]

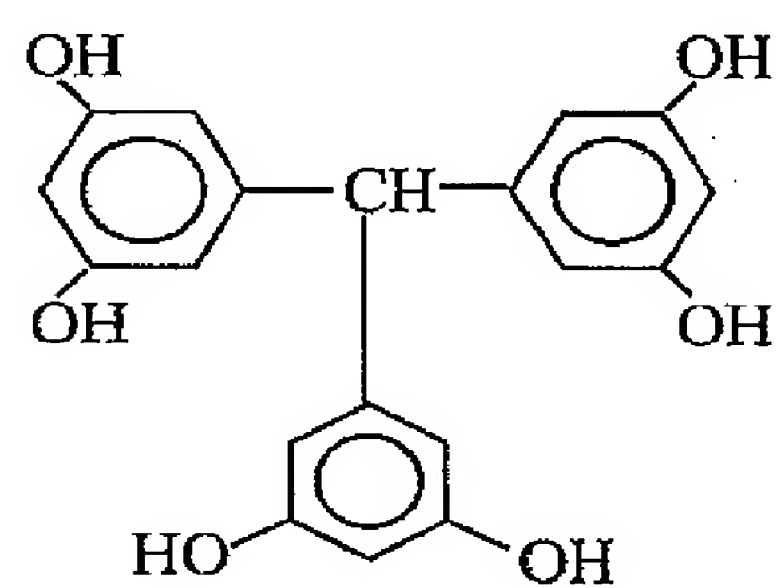
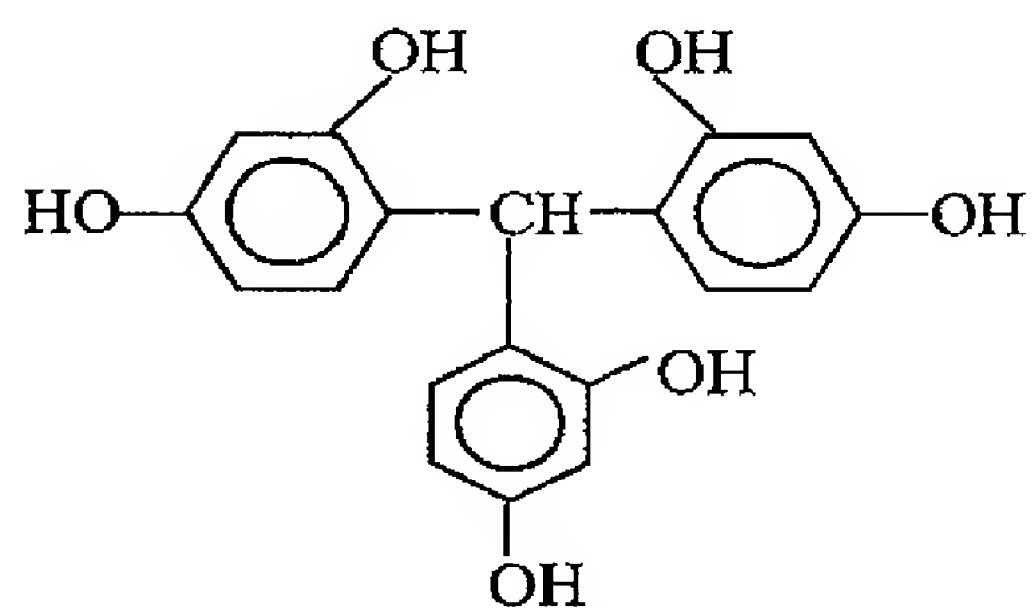
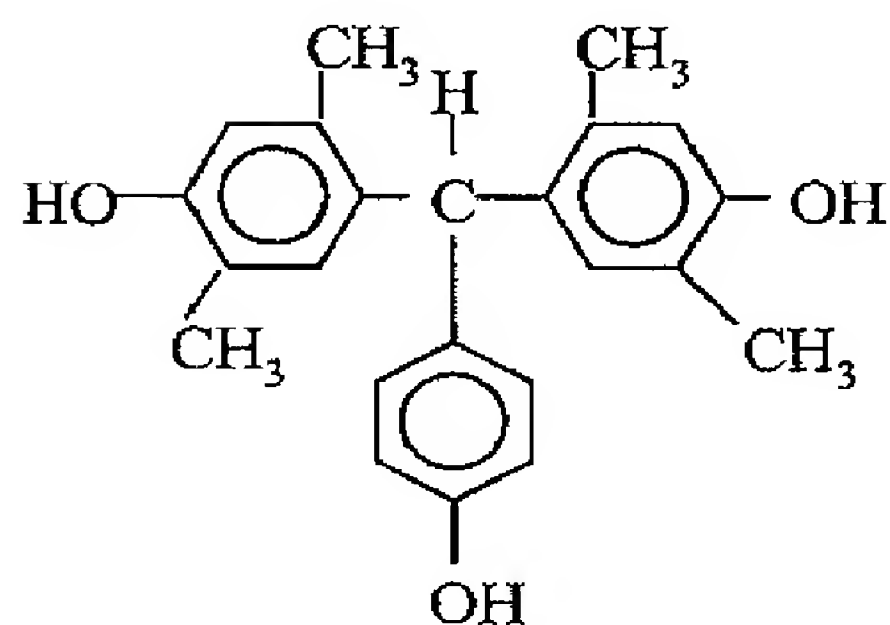
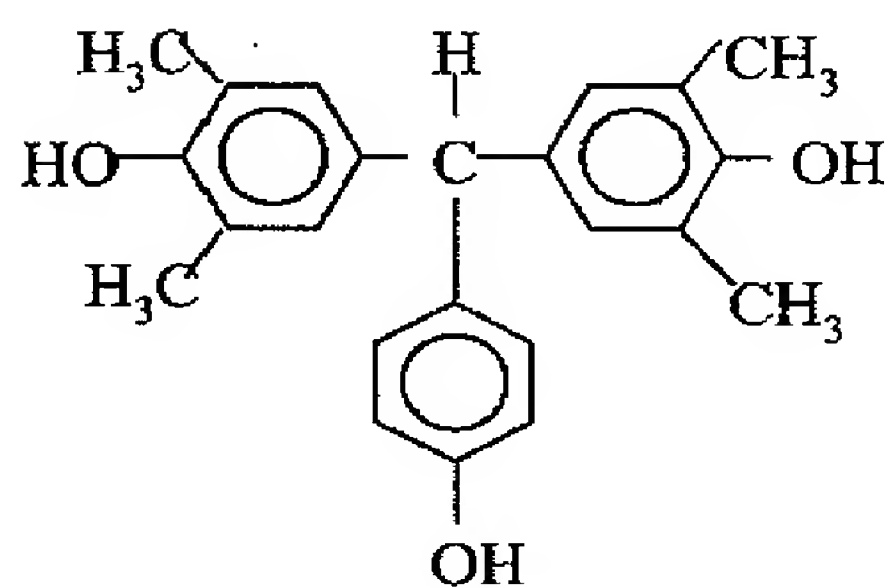
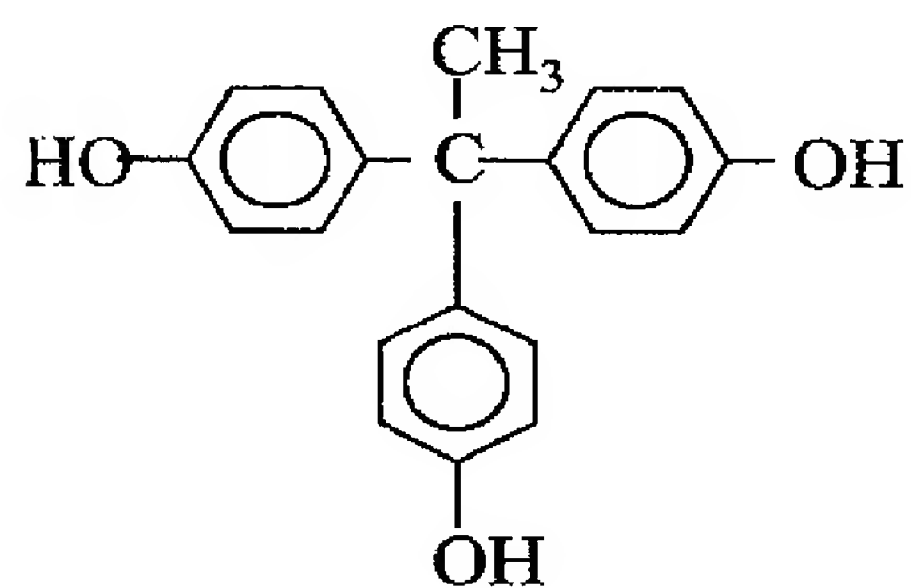
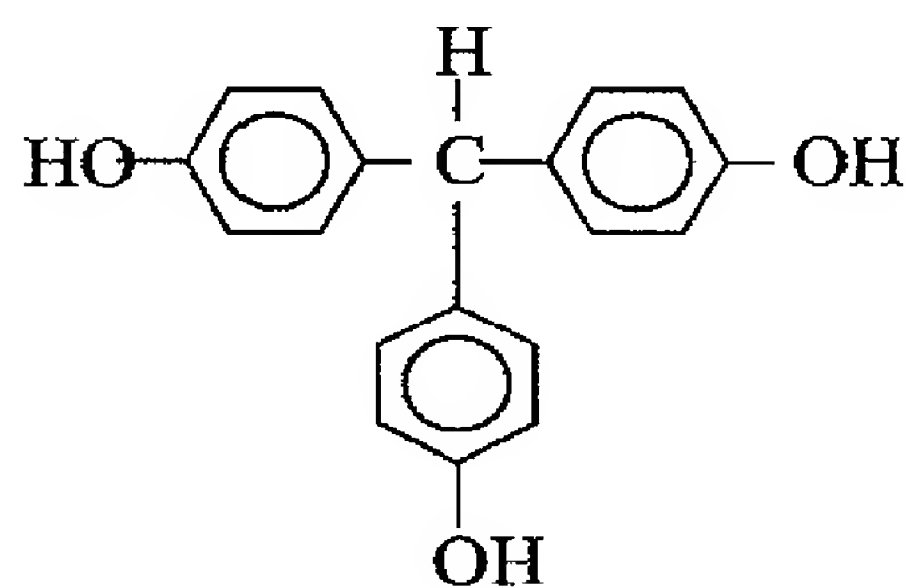
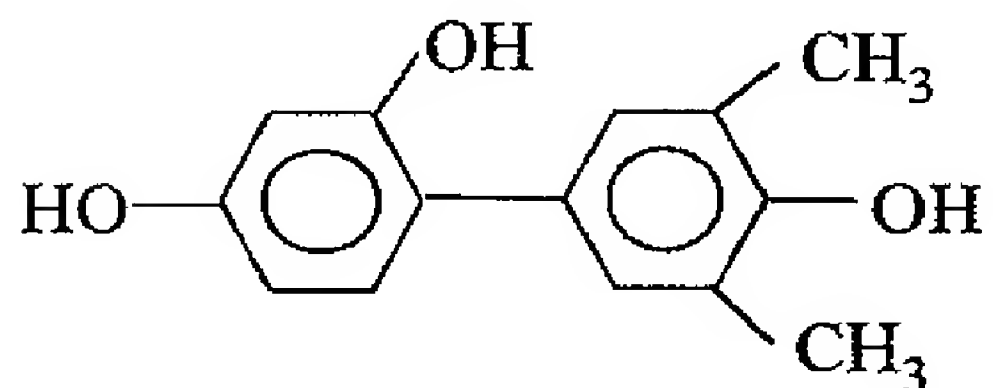
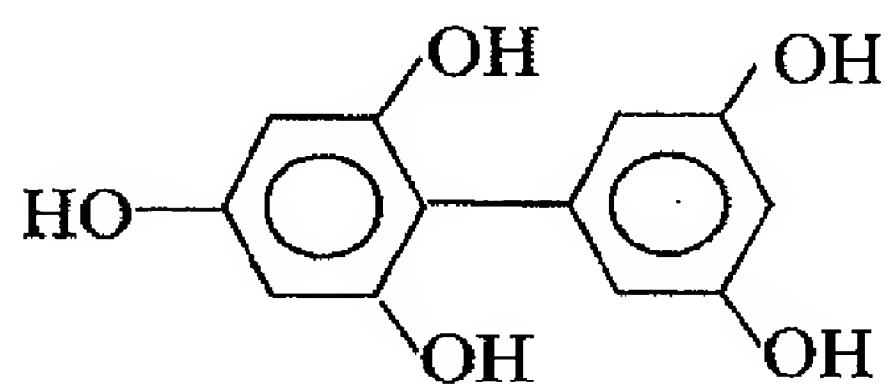
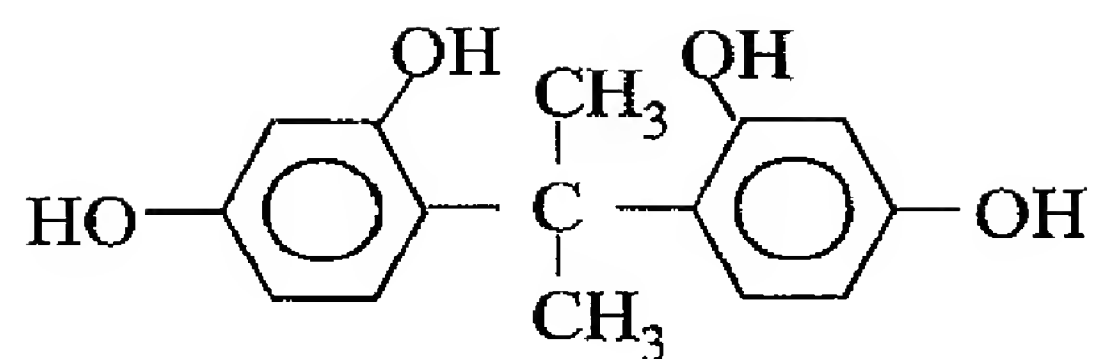
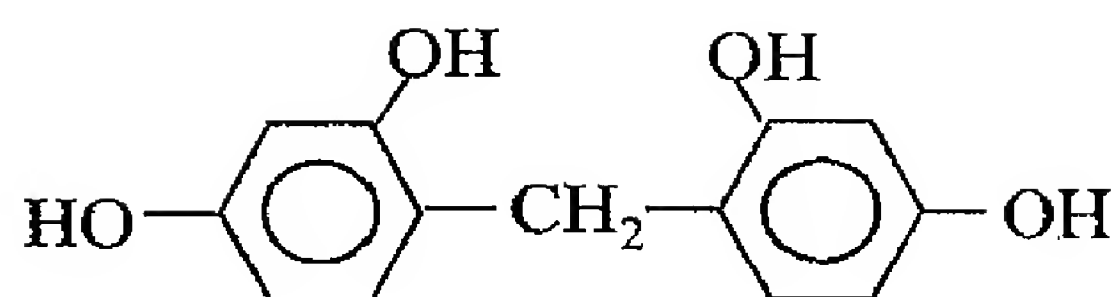
Although the following can be mentioned as a phenolic compound (E), it is not limited to these. These may be independent or may be used two or more sorts.

[Formula 23]



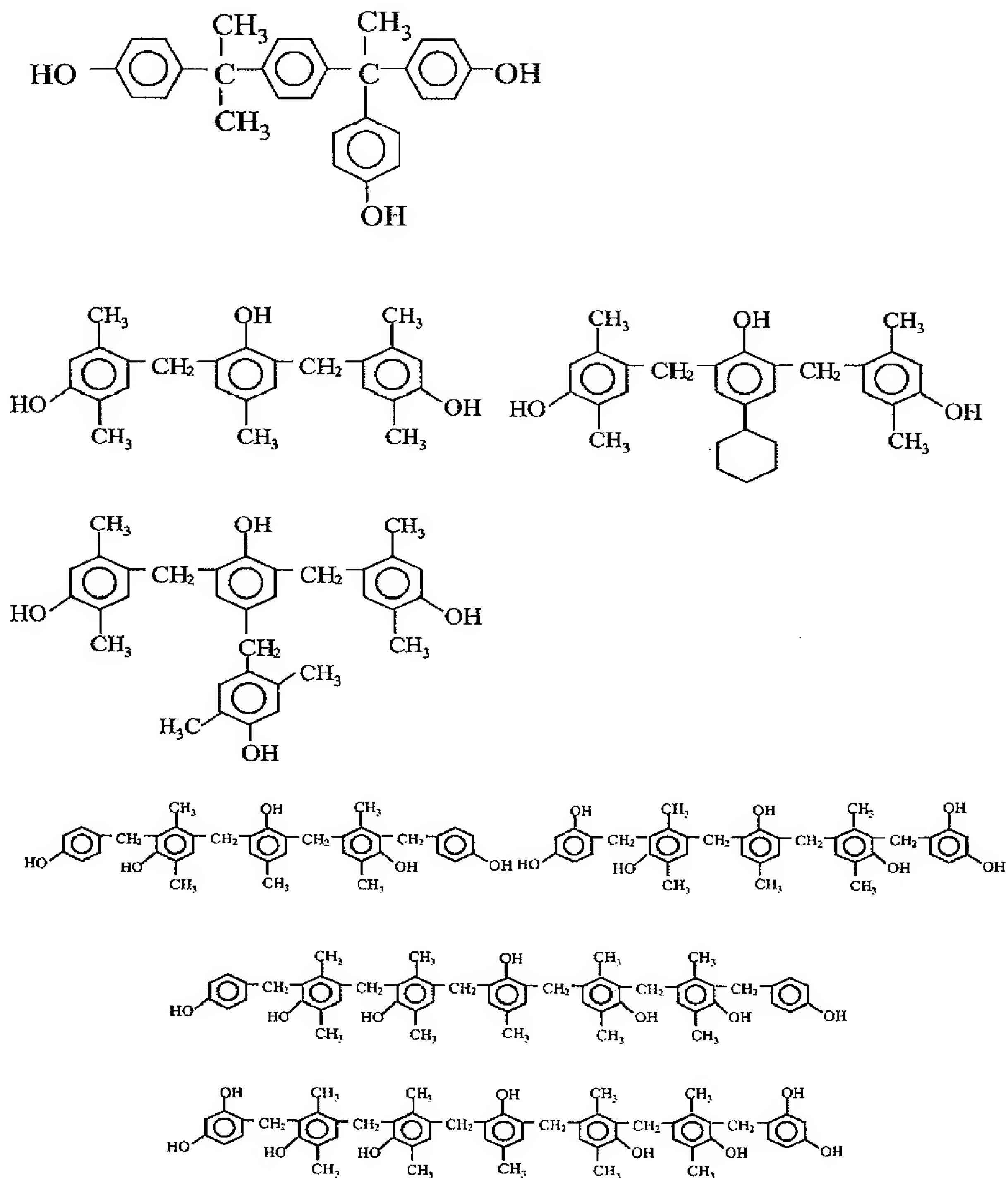
[0038]

[Formula 24]



[0039]

[Formula 25]



[0040]

Additive agents, such as a leveling agent and a silane coupling agent, can be blended with the positive type photosensitive resin composition in this invention as occasion demands.

[0041]

The positive type photosensitive resin composition of this invention applies this resin composition to a

suitable base material, for example, a silicon wafer, a ceramic substrate, an aluminum substrate, etc. first. In the case of a semiconductor device, coverage is applied so that the last thickness after hardening may be set to 0.1–30 micrometers. If it will become difficult to fully exhibit the function as a protection membrane surface of a semiconductor device if thickness is less than 0.1 micrometer, and 30 micrometers is exceeded, it will become difficult to obtain a detailed working pattern. There are spraying spreading, immersion, printing, roll coating, etc. using spin coating and a spray coater using the spinner as a coating method. Next, it prebakes at 60–130 **, and desired pattern shape is irradiated with chemical rays after drying a coat. As chemical rays, although X-rays, an electron beam, ultraviolet rays, visible light, etc. can be used, a thing with a wavelength of 200–500 nm is preferred. It heat-treats at 60–150 ** after exposure using oven or a hot plate. The acid by which it was generated from photo-oxide generating material by after-exposure bake is spread, and it is desorbed from a protective group by catalytic reaction.

[0042]

Next, a relief pattern is obtained by carrying out dissolution removal of the irradiation part with a developing solution. As a developing solution, sodium hydroxide, a potassium hydrate, sodium carbonate, Inorganic alkali, such as a sodium silicate, metasilicic acid sodium, and an ammonia solution. Primary amine, such as ethylamine and n-propylamine, diethylamine, Tertiary amine, such as the 2nd amines, such as di-n-propylamine, triethylamine, and methyldiethylamine. Alcohol amines, such as dimethylethanolamine and triethanolamine. To solution of alkali, such as quarternary ammonium salt, such as tetramethylammonium hydroxide and tetraethylammoniumhydroxide, and this, methanol, Solution which carried out adequate amount addition of water soluble organic solvents and surface-active agents like ethanol, such as alcohols, can be used conveniently. As a developing method, methods, such as a spray, a paddle, immersion, and an ultrasonic wave, are possible.

[0043]

Next, a relief pattern formed by development is rinsed. Distilled water is used as a rinse. Next, it heat-treats and the last pattern which forms an oxazole ring and is rich in heat resistance is obtained.

A positive type photosensitive resin composition by this invention is useful also as layer insulation of not only a semiconductor use but a multilayered circuit, a cover coat of a flexible copper-clad sheet, a solder resist film, a liquid crystal orientation film, etc.

[0044]

[Example]

Hereafter, an example explains this invention concretely.

<Example 1>

Composition of polyamide resin

352.4 g (0.88 mol) of dicarboxylic acid derivatives (active ester) and the hexafluoro 2,2-screw which were produced by making 2 mol of 1-hydroxy-1,2,3-benzotriazols react to 0.9 mol of terephthalic acid, and 0.1 mol of isophthalic acid. (3-amino-4-hydroxyphenyl) 366.3 g (1 mol) of propane is put into the separable flask of a thermometer, an agitator, a material input mouth, and 4 mouths provided with the dry nitrogen gas introducing pipe, and the gamma-butyrolactone 3000g was added and it was made to dissolve. It was made to react at 75 ** for 12 hours using an oil bath after that.

[0045]

Next, the 5-norbornene 2 and the 3-dicarboxylic anhydride 32.8g (0.2 mol) which were dissolved in the gamma-butyrolactone 500g were added, and also it stirred for 12 hours, and the reaction was ended. After carrying out the ** collection of an injection and the sediment to the solution of water/methanol =3 / 1 (volume ratio) and washing the reaction mixture after filtering a reaction mixture enough with water, it dried under the vacuum.

[0046]

The polyamide resin 49.6g after desiccation is put into the separable flask of a thermometer, an agitator, a material input mouth, and 4 mouths provided with the dry nitrogen gas introducing pipe, and the gamma-butyrolactone 250g was added and it was made to dissolve. 4.4 g (0.02 mol) of 2 di-tert-butyl carbonate was dropped with the gamma-butyrolactone 25g after that. 1.6 g (0.02 mol) of pyridine was dropped with the gamma-butyrolactone 10g after that, and it was made to react at a room temperature for 5 hours. A reaction mixture is fed into the solution of water/methanol =3 / 1 (volume ratio) after filtering a reaction mixture, After carrying out the ** collection of the sediment and washing it enough with water, dry under a vacuum, it is shown by the general formula (1), and, in X, the following formula X-1 and Y with the following formula Y-1 and the mixture of Y-2. Consist of a= 100, b= 0, and n= 41, and A nuclear magnetic resonance method [device:JNM-GSX400 type FT-NMR device (made by JEOL Co., Ltd.), Resonant frequency: Polyamide resin (A-1) for 10% of all the hydroxyl groups to have been protected by 100 MHz (proton) and solvent:dimethyl sulfoxide] with the tert-butoxycarbonyl group was compounded.

[0047]

Production of a positive type photosensitive resin composition

10 g of compound polyamide resin (A-1), 0.5 g of N-HIDOROKISHINA phthalimide trifluoro methanesulfonate, 0.5 g of 2-(p-tosyl OKISHIIMINO)-2-(4-methoxypheny) acetonitrile, After dissolving the compound 2.2g protected by the acid labile group which has the structure of a following formula (C-1), and the phenolic compound 0.5g which has the structure of a following formula (E-1) in the gamma-butyrolactone 25g, it filtered with a 0.2-micrometer fluororesin filter, and the positive type photosensitive resin composition was obtained.

[0048]

Characterization

After using the spin coater and applying this positive type photosensitive resin composition on a silicon wafer, it prebaked at 90 ** with the hot plate for 3 minutes, and the coat of 7.0 micrometers of thickness was obtained. it let - mask by Toppan Printing Co., Ltd. (test chart No.1: -- a 0.88-50-micrometer-wide remnants pattern -- and it extracts and the pattern is drawn) pass to this coat, and using i line stepper (NIKON and4425i), the light exposure was changed and it irradiated with it. The hot plate performed bake after 5-minute exposure at 110 ** after that. Next, after carrying out dissolution removal of the exposure part by being immersed twice in 2.38% of tetramethylammonium hydroxide solution for 20 seconds, it rinsed for 10 seconds with pure water. The result has checked that the pattern was fabricated from the portion with which it irradiated by light exposure 170 mJ/cm². (Sensitivity is 170 mJ/cm²). The amount of film decreases showed 0.2 micrometer and a low value, and resolution showed 3 micrometers and a very high value. Shape also with a good profile of a pattern was shown.

<Example 2>

Replaced with (C-2) the compound (C-1) in Example 1 protected by the acid labile group, and the loadings were changed, and also the same evaluation as Example 1 was performed.

[0049]

<Example 3>

The polyamide resin 30g after the desiccation before protective group introduction is put into the separable flask of a thermometer, an agitator, a material input mouth, and 4 mouths provided with the dry nitrogen gas introducing pipe, and the ethyl acetate 300g was added and it was made to dissolve in Example 1. After 38.2 ml (0.04 mol) of the chloride / diethylether solutions of 1.0 mol / L were dropped, it heated at 40 **, and it was dropped, noticing 2.2 g (0.03 mol) of ethyl vinyl ether about generation of heat, and was made to react at 40 ** for 4 hours. Then, it cooled to 10 ** or less, 2.0 g (0.02 mol) of triethylamine was dropped, and it stirred for 30 minutes. A reaction mixture is fed into the solution of hexane/ethyl acetate =4 / 1 (volume ratio) after filtering a reaction mixture, After it carries out the ** collection of the sediment and chilled water washes enough, dry under a vacuum, it is shown by the general formula (1), and, in X, the following formula X-1 and Y with the following formula Y-1 and the mixture of Y-2. Polyamide resin (A-2) for 30% of all the hydroxyl groups to have been protected with the ethoxyethyl group by the nuclear magnetic resonance method which consisted of a= 100, b= 0, and n= 41, and was described above was compounded. 10 g of compound polyamide resin (A-2), 0.5 g of N-HIDOROKISHINA phthalimide trifluoro methanesulfonate, 0.5 g of 2-(p-tosyl OKISHIIMINO)-2-(4-methoxypheny) acetonitrile, The compound 2.0g protected by the acid labile group which has the structure of a following formula (C-3), After dissolving the phenolic compound 0.5g which has the structure of a following formula (E-2) in the gamma-butyrolactone 25g, filtered with a 0.2-micrometer fluoro resin filter and the positive type photosensitive resin composition was obtained, and also the same evaluation as Example 1 was performed.

[0050]

<Example 4>

The compound (C-3) in Example 3 protected by the acid labile group was replaced with (C-4), and also the same evaluation as Example 1 was performed.

<Example 5>

Replaced with (C-5) and (C-6) the compound (C-3) in Example 3 protected by the acid labile group, and each loadings were changed, and also the same evaluation as Example 1 was performed.

[0051]

<Comparative example 1>

352.4 g (0.88 mol) of dicarboxylic acid derivatives (active ester) and the hexafluoro 2,2-screw which were produced by making 2 mol of 1-hydroxy-1,2,3-benzotriazols react to 0.9 mol of terephthalic acid, and 0.1 mol of isophthalic acid. (3-amino-4-hydroxyphenyl) 366.3 g (1 mol) of propane is put into the separable flask of a thermometer, an agitator, a material input mouth, and 4 mouths provided with the dry nitrogen gas introducing pipe, and 3000 g of N-methyl-2-pyrrolidone was added, and it was made to dissolve. It was made to react at 75 ** for 12 hours using an oil bath after that.

Next, the 5-norbornene 2 and the 3-dicarboxylic anhydride 32.8g (0.2 mol) in which 500 g of N-methyl-2-pyrrolidone was dissolved were added, and also it stirred for 12 hours, and the reaction was ended. Others reacted like Example 1 and it was shown by the general formula (1), and X is the following

formula X-1, Y is the following formula Y-1 and a mixture of Y-2, it consisted of $a=100$, $b=0$, and $n=43$, and the substitutional rate of the acid labile group to a hydroxyl group compounded polyamide resin (A-3) of 0.10 g of compound polyamide resin (A-3), the photosensitive diazo quinone compound 2g which has the structure of a following formula (Q-1), After dissolving the phenolic compound 0.6g which has the structure of a following formula (E-1) in the gamma-butyrolactone 25g, filtered with a 0.2-micrometer fluororesin filter, and the positive type photosensitive resin composition was obtained, and also the same evaluation as Example 1 was performed.

<Comparative example 2>

The compound (C-1) in Example 1 protected by the acid labile group was replaced with (C-7), and also the same evaluation as Example 1 was performed.

<Comparative example 3>

Replaced with (C-8) the compound (C-1) in Example 1 protected by the acid labile group, and the loadings were changed, and also the same evaluation as Example 1 was performed.

<Comparative example 4>

The compound (C-3) in Example 3 protected by the acid labile group was replaced with (C-9), and also the same evaluation as Example 1 was performed.

<Comparative example 5>

The compound (C-3) in Example 3 protected by the acid labile group was replaced with (C-10), and also the same evaluation as Example 1 was performed.

<Comparative example 6>

Replaced with (C-11) the compound (C-3) in Example 3 protected by the acid labile group, and the loadings were changed, and also the same evaluation as Example 1 was performed.

It is the comparative example 6 that it is equivalent to the comparative example 5 and Example 5 that it is equivalent to the comparative example 4 and Example 4 that it is equivalent to the comparative example 3 and Example 3 that dealing with Example 1 is equivalent to the comparative example 2 and Example 2.

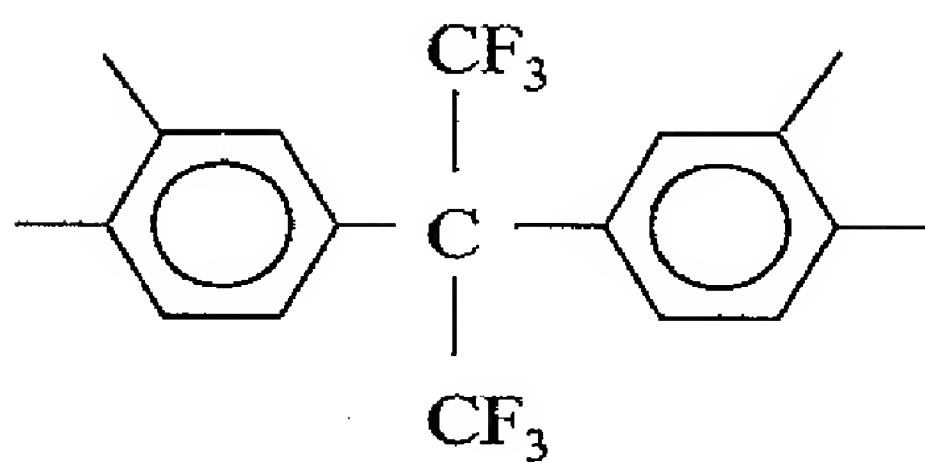
Below, the structure of X-1 of an example and a comparative example, Y-1, Y-2, C-1 to C-11, E-1, E-2, and Q-1 is shown.

The above evaluation result is shown in Table 1 and Table 2.

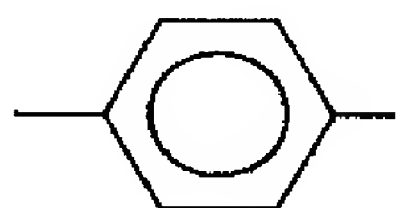
[0052]

[Formula 26]

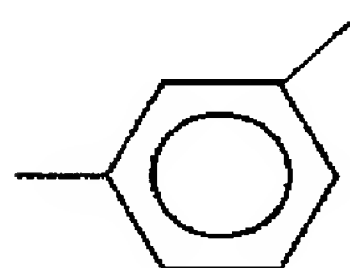
X-1 :



Y-1 :



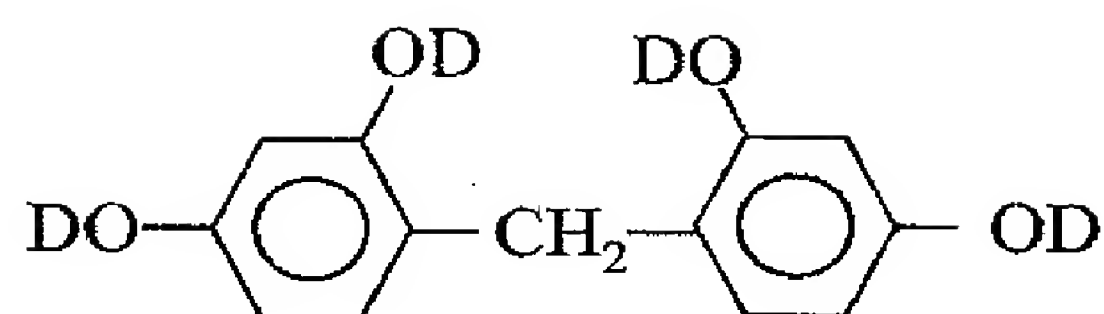
Y-2 :

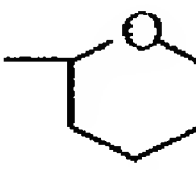
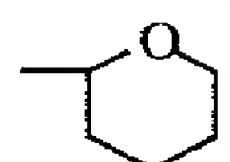


[0053]

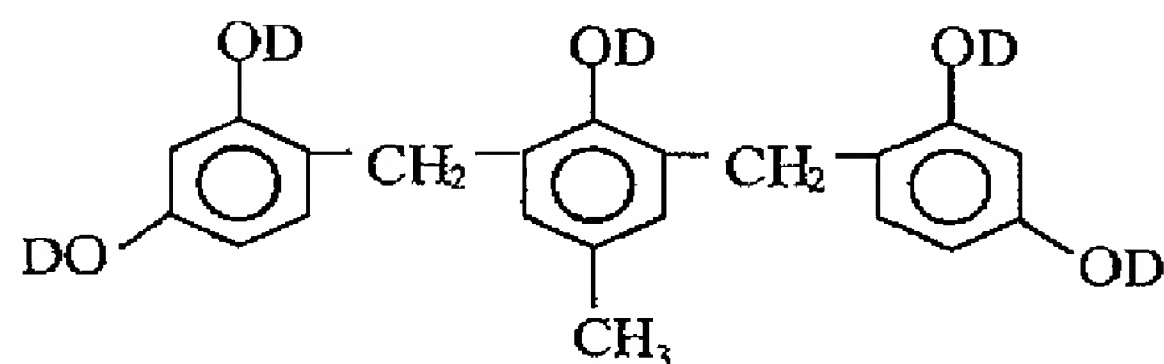
[Formula 27]

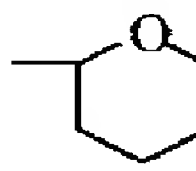
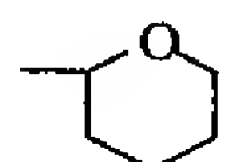
C-1 :



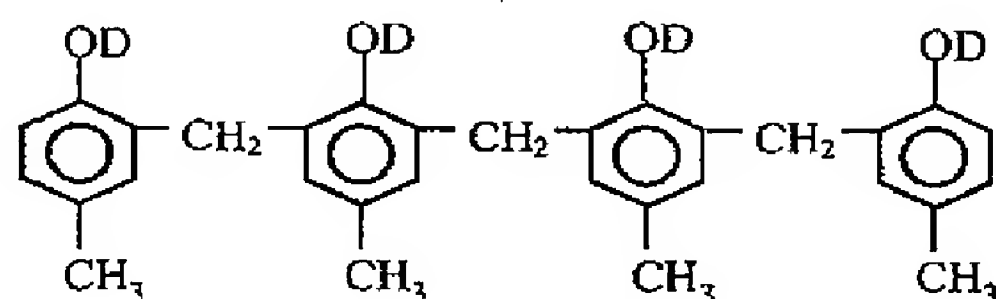
(式中、Dは水素原子又は  を示し、D全体の内84%が  である。)

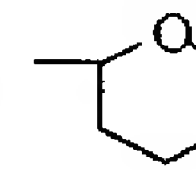
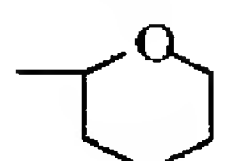
C-2 :



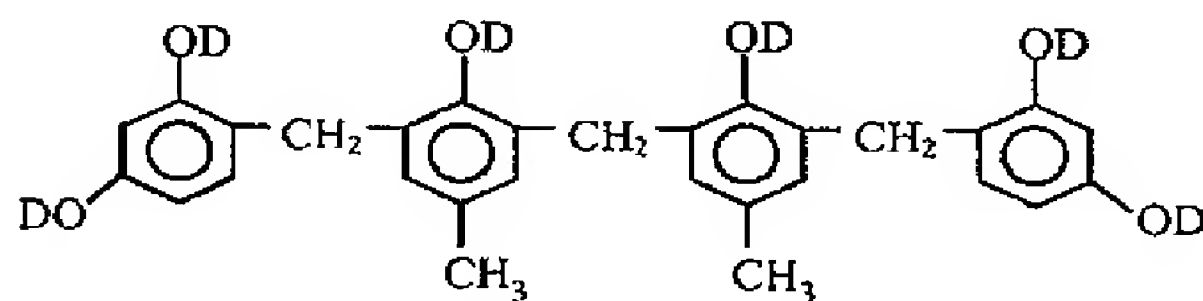
(式中、Dは水素原子又は  を示し、D全体の内80%が  である。)

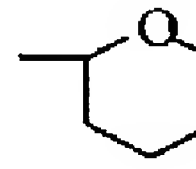
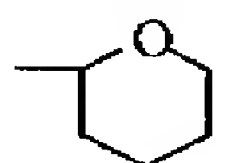
C-3 :



(式中、Dは水素原子又は  を示し、D全体の内63%が  である。)

C-4 :

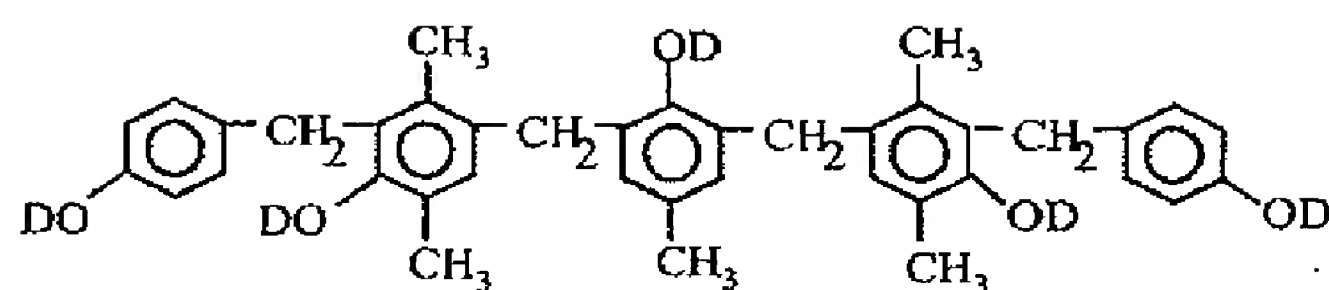


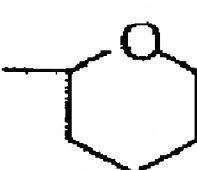
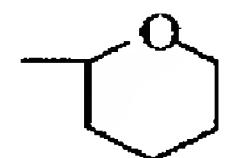
(式中、Dは水素原子又は  を示し、D全体の内72%が  である。)

[0054]

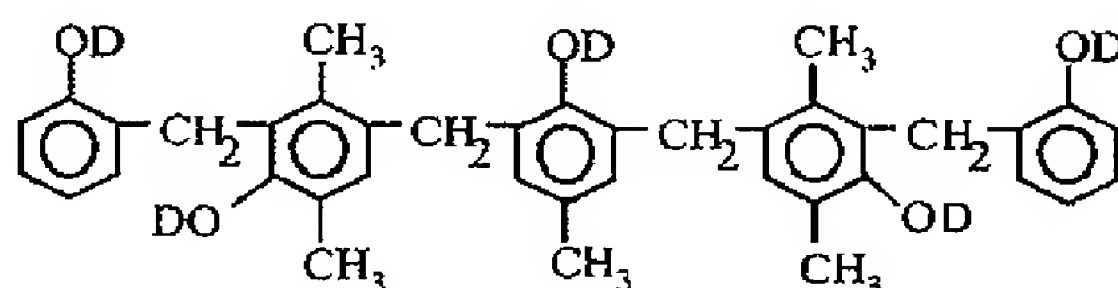
[Formula 28]

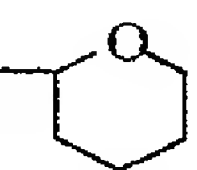
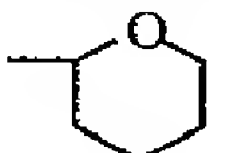
C-5 :



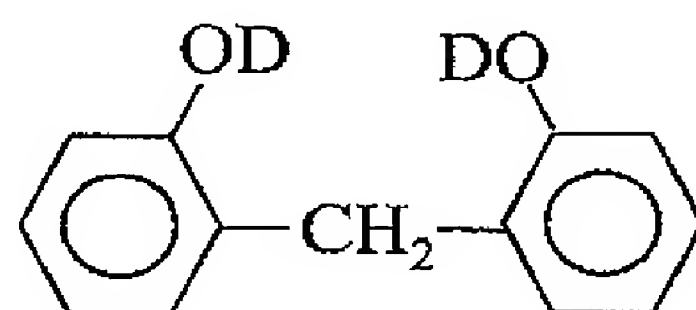
(式中Dは水素原子又は  を示し、D全体の内68%が  である。)

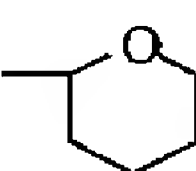
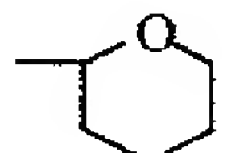
C-6 :



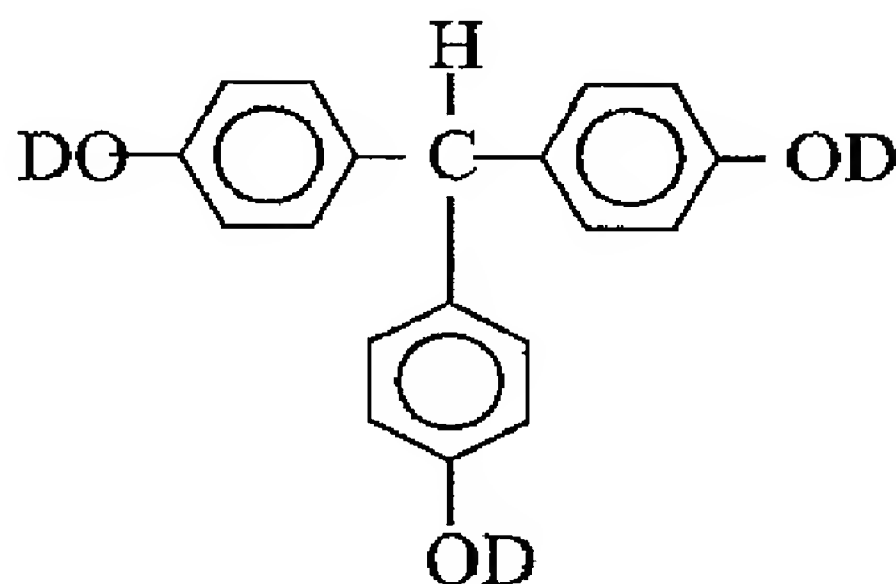
(式中Dは水素原子又は  を示し、D全体の内56%が  である。)

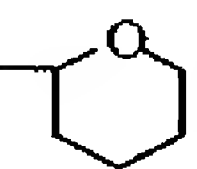
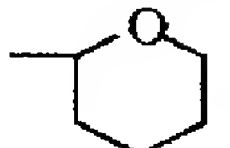
C-7 :



(式中、Dは水素原子又は  を示し、D全体の内82%が  である。)

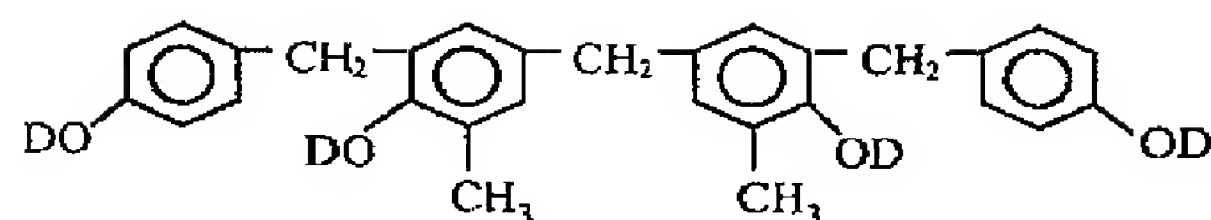
C-8 :

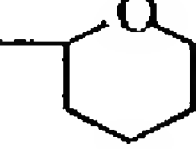
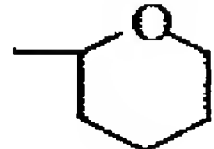


(式中、Dは水素原子又は  を示し、D全体の内84%が  である。)

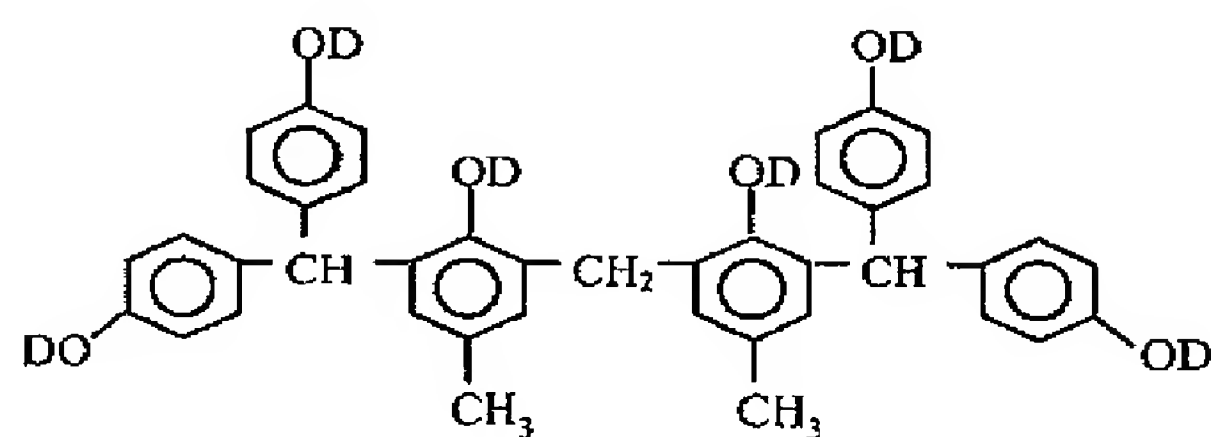
[Formula 29]

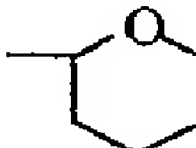
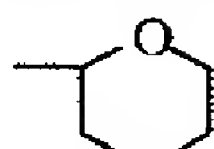
C-9 :



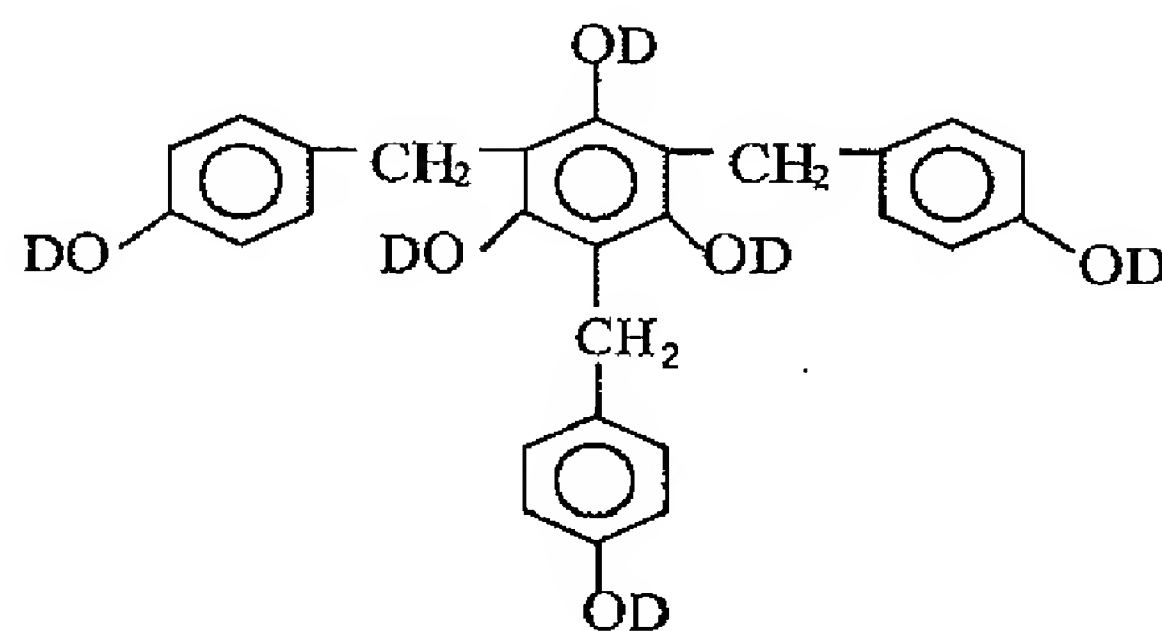
(式中、Dは水素原子又は  を示し、D全体の内60%が  である。)

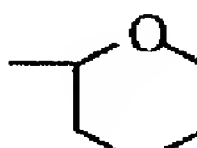
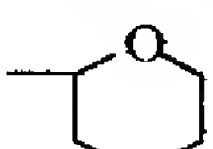
C-10 :



(式中、Dは水素原子又は  を示し、D全体の内53%が  である。)

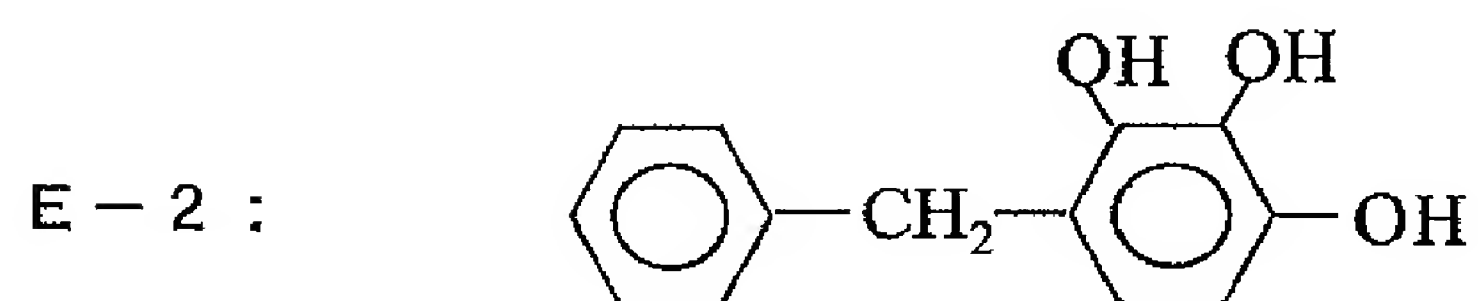
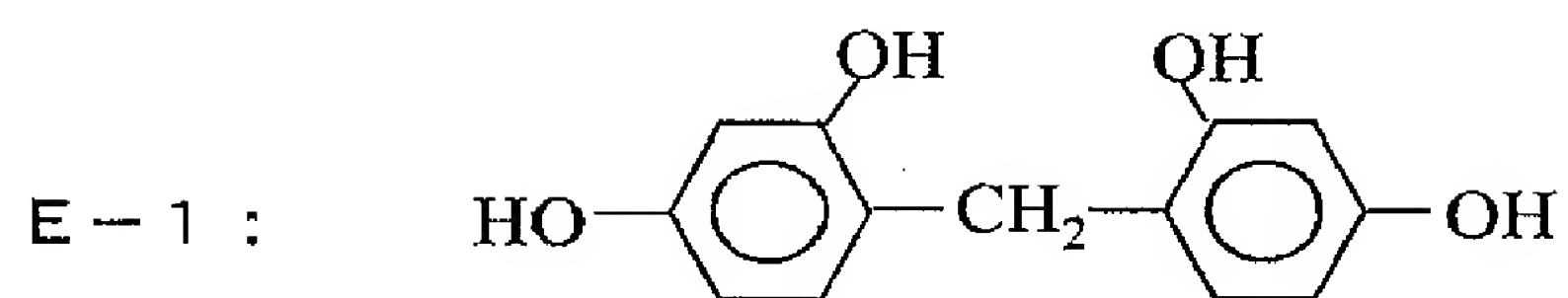
C-11 :



(式中、Dは水素原子又は  を示し、D全体の内64%が  である。)

[0056]

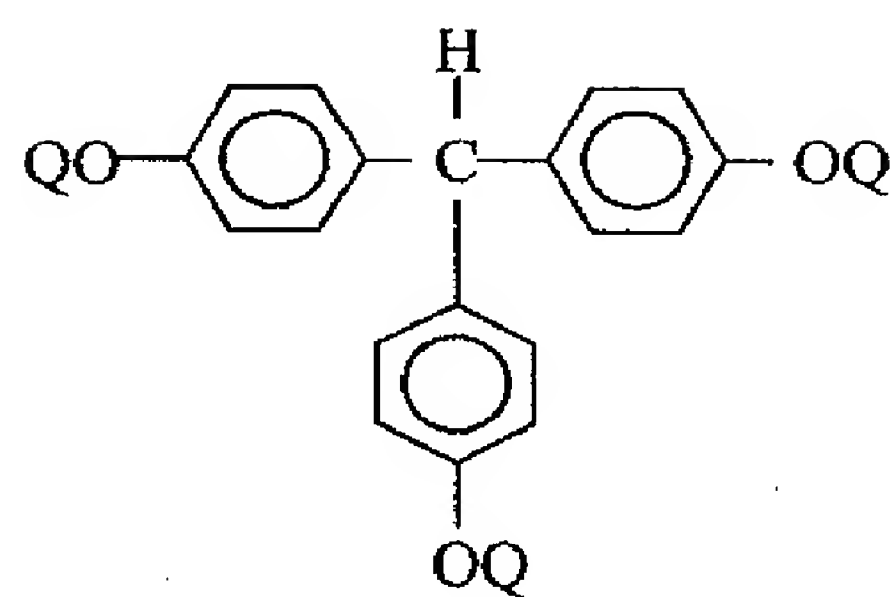
[Formula 30]



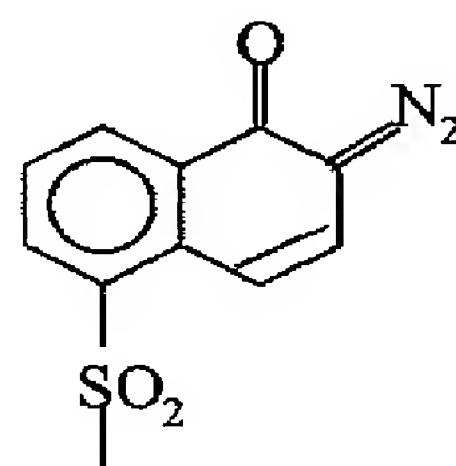
[0057]

[Formula 31]

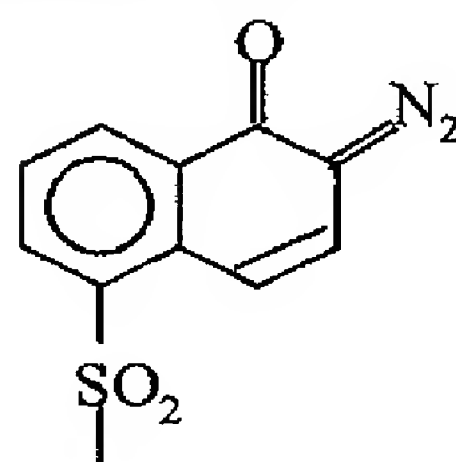
Q-1 :



(式中Qは水素原子又は



を示し、Q全体の内67%が



である。)

[0058]

[Table 1]

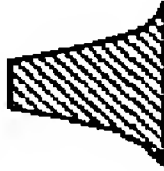
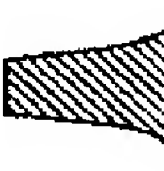
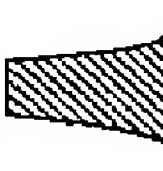
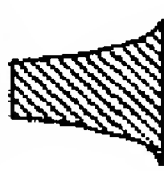

表 1

	配合量				光酸発生材 (B) (g)	酸不安定基で 保護された 化合物 (C) (g)	フェノール 化合物 (E) (g)	感光性 ジアゾキノン 化合物 (g)	現像時間	特性			
	ポリアミド樹脂(A) (10g)		全水酸基に 対する 不安定基の 置換率(%)	感度 (mJ/cm ²)						膜減り量 (μm)	解像度 (μm)	プロファイル	
	アミン	酸											
実施例	1	X-1	Y-1、Y-2	10	N-ヒドロキシナフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンスルホニルオキシシイミノ)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	C-1:2.2	E-1:0.5	-	20秒×2回	170	0.2	3	
	2	X-1	Y-1、Y-2	10	N-ヒドロキシナフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンスルホニルオキシシイミノ)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	C-2:2.0	E-1:0.5	-	20秒×2回	230	0.1	3	
	3	X-1	Y-1、Y-2	30	N-ヒドロキシナフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンスルホニルオキシシイミノ)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	C-3:2.0	E-2:0.5	-	20秒×2回	220	0.2	3	
	4	X-1	Y-1、Y-2	30	N-ヒドロキシナフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンスルホニルオキシシイミノ)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	C-4:2.0	E-2:0.5	-	20秒×2回	180	0.2	3	
	5	X-1	Y-1、Y-2	30	N-ヒドロキシナフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンスルホニルオキシシイミノ)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	C-5:1.27 C-6:0.53	E-2:0.5	-	20秒×2回	200	0.2	3	

[0059]

[Table 2]

表2

	配合量				現像時間				特性		
	ポリアミド樹脂(A) (10g)		全水酸基に 対する 不安定基の 置換率(%)	光酸発生材 (B) (g)	露不安定基で 保護された 化合物 (C) (g)	フェノール 化合物 (E) (g)	感光性 ジアソキノン 化合物 (g)	感度 (mJ/cm ²)	露減り量 (μm)	解像度 (μm)	プロファイル
	アミン	酸									
比較例	1	X-1	Y-1、Y-2	0	—	E-1:0.6	Q-1:2	220	0.7	4	
	2	X-1	Y-1、Y-2	10	N-ヒドロキシナフタリイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンルホニルオキシシイミド)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	E-1:0.5	—	210	0.5	3	
	3	X-1	Y-1、Y-2	10	N-ヒドロキシナフタリイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンルホニルオキシシイミド)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	E-1:0.5	—	230	0.4	3	
	4	X-1	Y-1、Y-2	30	N-ヒドロキシナフタリイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンルホニルオキシシイミド)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	E-2:0.5	—	230	0.7	4	
	5	X-1	Y-1、Y-2	30	N-ヒドロキシナフタリイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンルホニルオキシシイミド)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	E-2:0.5	—	C-10が不溶のためバタニング不可	—	—	—
	6	X-1	Y-1、Y-2	30	N-ヒドロキシナフタリイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンルホニルオキシシイミド)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	E-2:0.5	—	240	0.5	4	

[0060]

[Effect of the Invention]

The positive type photosensitive resin compositions of this invention are high sensitivity and high resolution. There are few amounts of film decreases of the unexposed part after development, and the formed profile nature is also good.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-151605

(P2004-151605A)

(43) 公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int. Cl. ⁷	F 1	テーマコード (参考)
GO3F 7/039	GO3F 7/039 601	2H025
CO8G 69/26	CO8G 69/26	4J001
GO3F 7/037	GO3F 7/037	
HO1L 21/027	HO1L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2002-319226 (P2002-319226)	(71) 出願人	000002141
(22) 出願日	平成14年11月1日 (2002.11.1)		住友ベークライト株式会社
			東京都品川区東品川2丁目5番8号
		(72) 発明者	眞壁 裕明
			東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
			ベークライト株式会社内
		(72) 発明者	番場 敏夫
			東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
			ベークライト株式会社内
		(72) 発明者	平野 孝
			東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
			ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物及び半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 高感度かつ高解像度であり、現像後の未露光部の膜減り量が少ないポジ型感光性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 一般式 (1) で示されるポリアミド樹脂 (A)、光により酸を発生する化合物 (B)、特定のフェノール化合物の水酸基を、酸の存在下で分解する酸不安定基で保護された化合物 (C) 及び溶剤 (D) を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

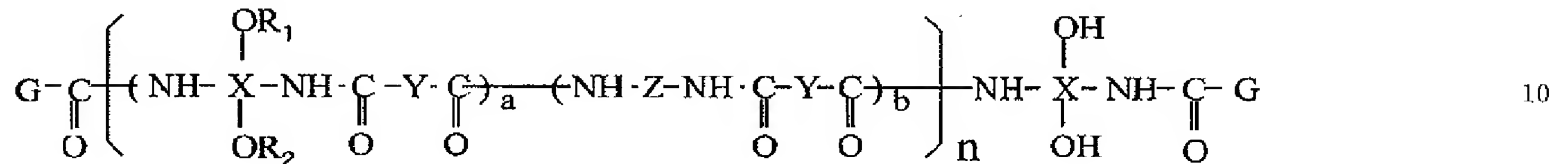
【化 1】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式（１）で示されるポリアミド樹脂（Ａ）、光により酸を発生する化合物（Ｂ）、一般式（２）で示されるフェノール化合物の水酸基を、酸の存在下で分解する酸不安定基で保護された化合物（Ｃ）及び溶剤（Ｄ）を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

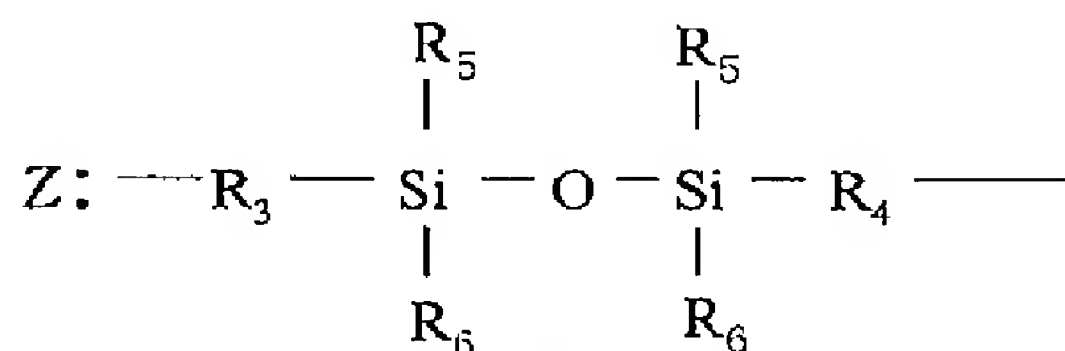
【化１】



R_1, R_2 : 水素原子、炭素数 2 ～ 20 のアルコキシカルボニル基、炭素数 2 ～ 20 のアルコキシアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル置換シリル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基の中から選ばれた 1 つを表し、全 R_1, R_2 の 5 ～ 80 % は炭素数 2 ～ 20 のアルコキシカルボニル基、炭素数 2 ～ 20 のアルコキシアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル置換シリル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基を示し、それぞれ同じでも異なってもよい。

X: 4 価の環式化合物基

Y: 2 価の環式化合物基



(R_3, R_4 : 2 価の有機基、 R_5, R_6 : 1 価の有機基)

G: アルケニル基又はアルキニル基を少なくとも 1 個を有する脂肪族基又は環式化合物基

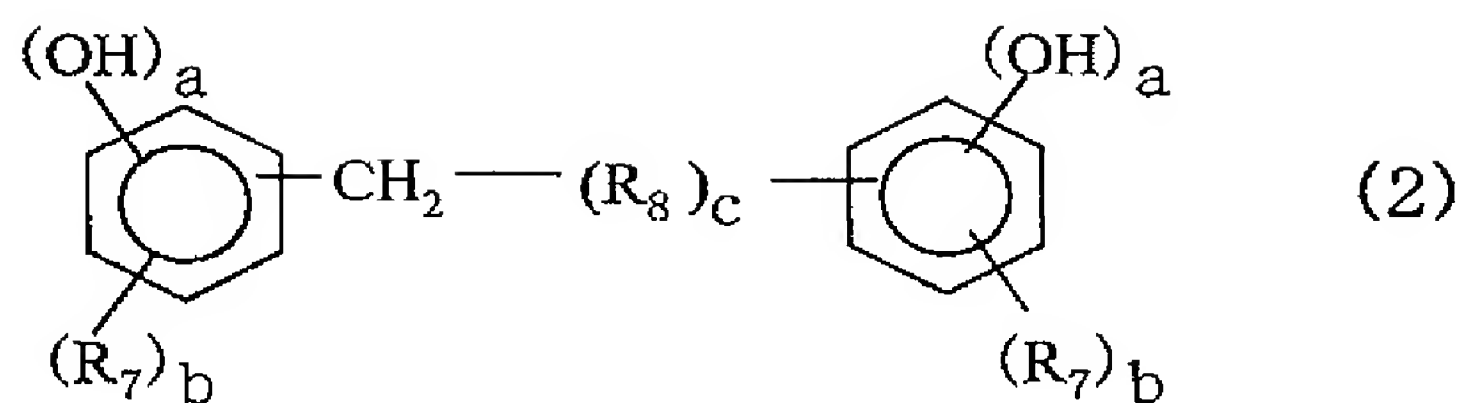
a、b はモル分率を示し、 $a+b=100$ モル%

$a=60 \sim 100$ モル%

$b=0 \sim 40$ モル%

$n=2 \sim 300$

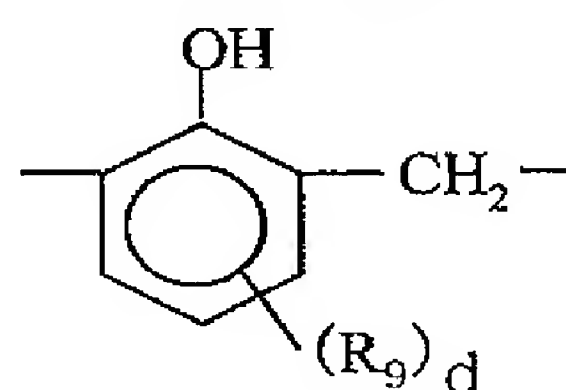
【化 2】



(式中、 R_7 はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換されたアリール基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。 $b=0\sim 3$ の整数である。

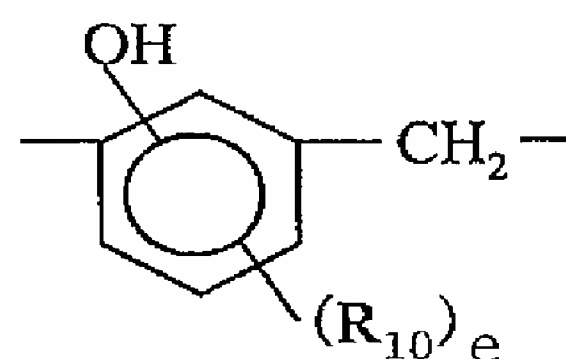
$c=0$ のとき、 $a=2$ であり、両末端に位置する各芳香族基上の水酸基のうち、少なくとも1つはo位に結合している。

$c=1$ 又は 2 のとき、 $a=1$ 又は 2 であり、両末端に位置する各芳香族基上の水酸基の内、少なくとも1つはo位に結合している。 R_8 は、

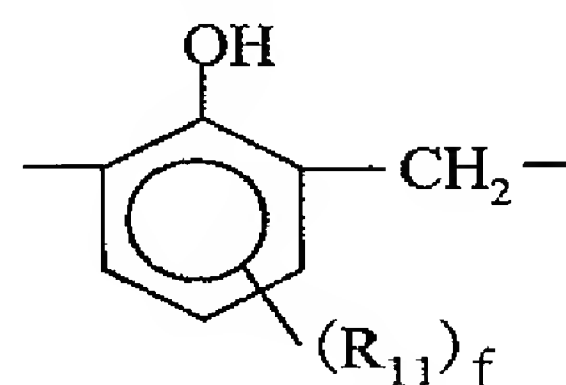


を表す。 R_9 はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。 $d=0\sim 3$ の整数である。

$c=3$ のとき、 $a=1$ 又は 2 である。 R_8 は、



を表し、その内、少なくとも1つは、

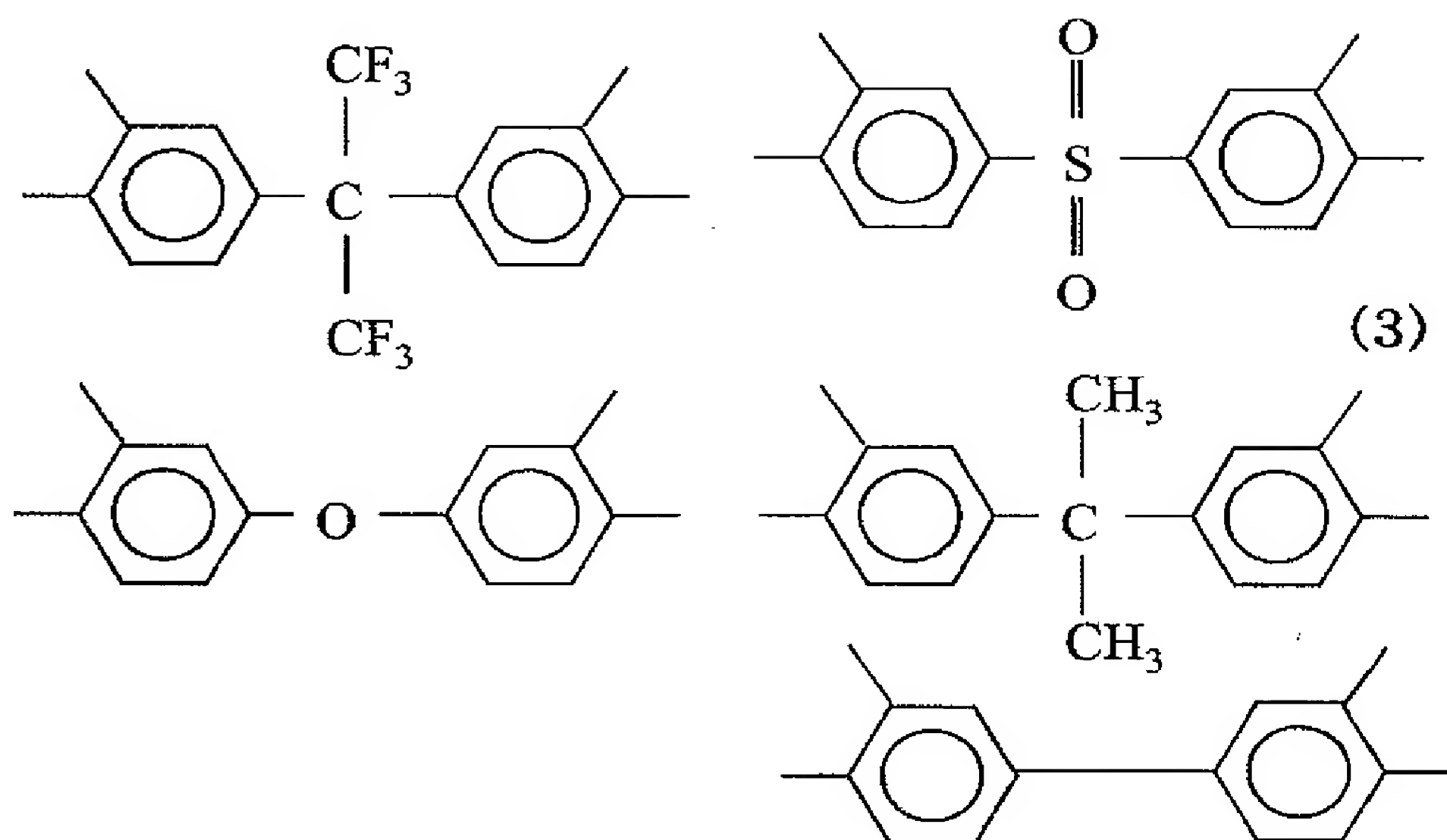


を表す。 R_{10} 、 R_{11} はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。 $e=0\sim 3$ の整数、 $f=0\sim 3$ の整数である。)

【請求項 2】

一般式 (1) で示されるポリアミド樹脂中の X が、式 (3) の群より選ばれてなる請求項 1 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【化 3】



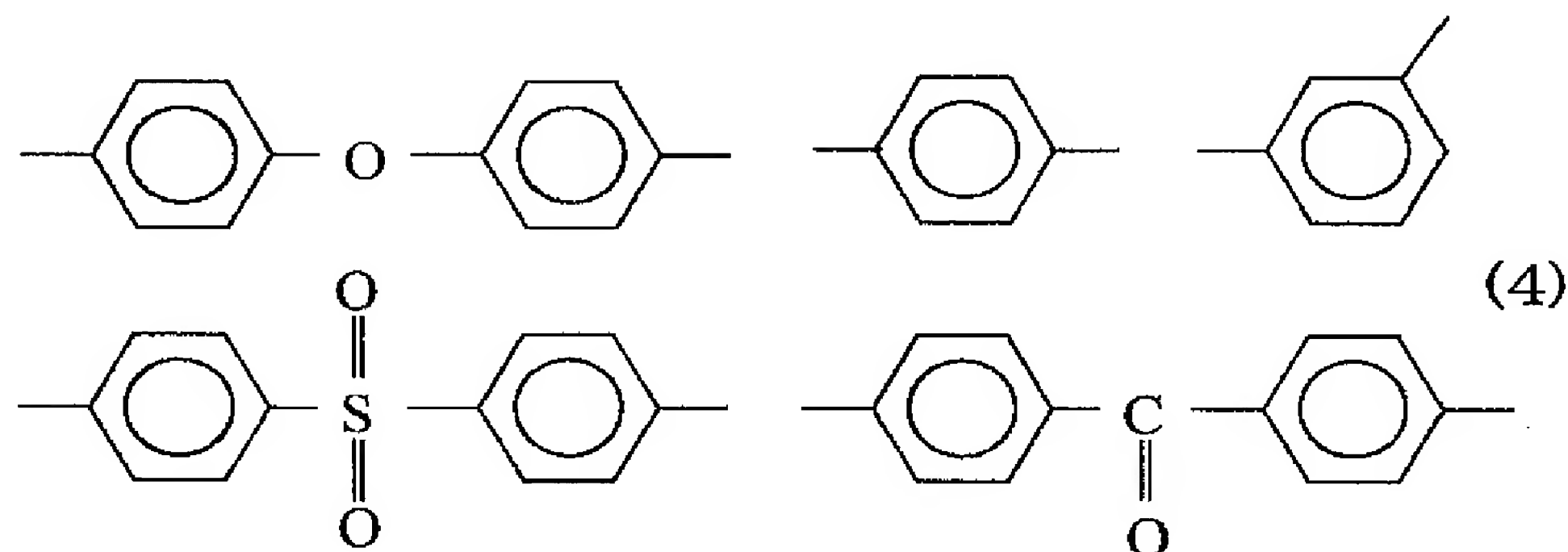
10

【請求項 3】

20

一般式 (1) で示されるポリアミド樹脂中の Y が、式 (4) の群より選ばれてなる請求項 1 又は 2 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【化 4】



30

【請求項 4】

一般式 (2) で示されるフェノール化合物の水酸基を、酸の存在下で分解する酸不安定基で保護された化合物 (C) が、テトラヒドロピラニル基又はテトラヒドロフラニル基から選ばれた置換基で保護された化合物である請求項 1～3 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

溶剤 (D) が炭素数 3～10 の環状ケトン、炭素数 3～10 の環状ラクトン、ジメチルスルホキシド、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルより選ばれてなる請求項 1～4 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

40

【請求項 6】

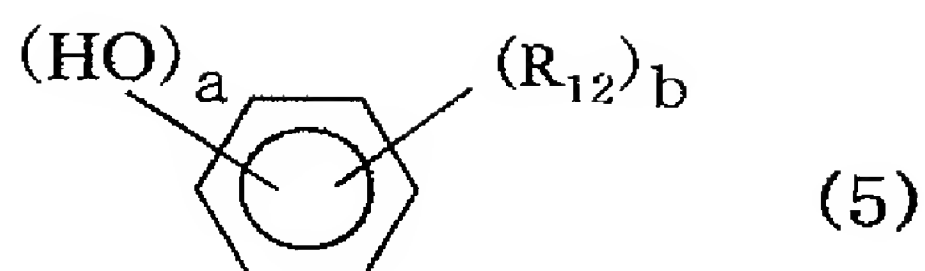
請求項 1～5 のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物が、更にフェノール化合物 (E) を含むポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

フェノール化合物 (E) が、一般式 (5)、一般式 (6)、一般式 (7)、一般式 (8)、一般式 (9) の群より選ばれてなる請求項 6 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

50

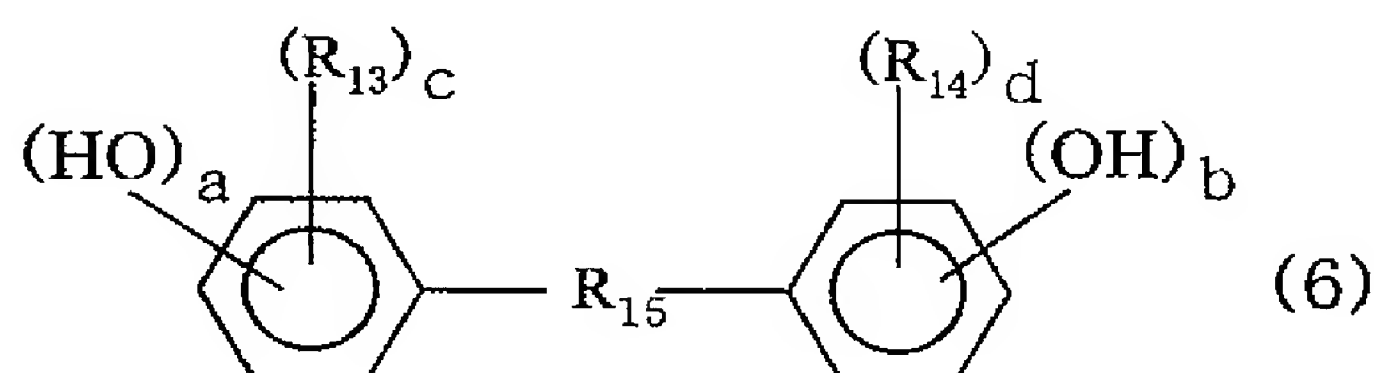
【化5】



(式中、 R_{12} はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。

$a=1\sim 3$ の整数、 $b=0\sim 3$ の整数である。)

10



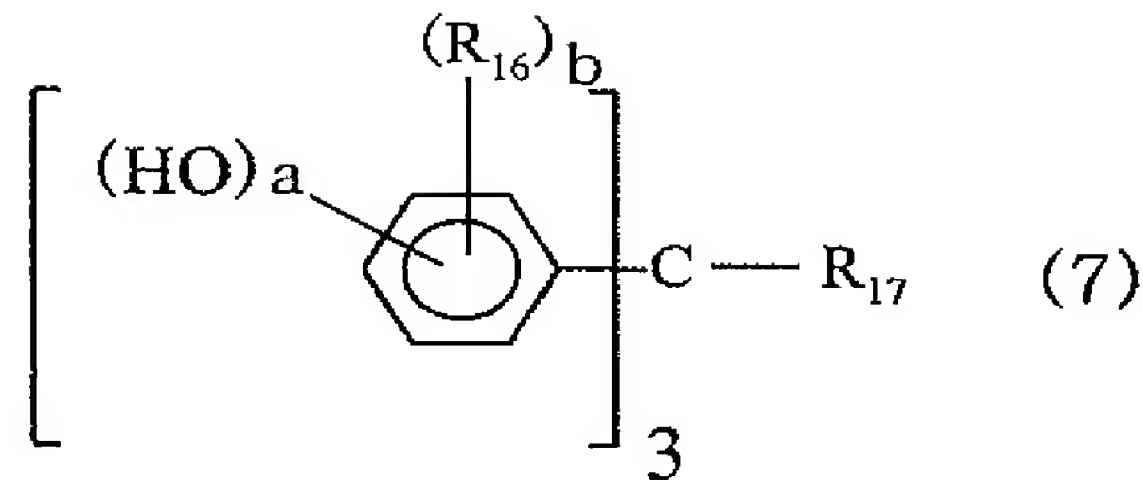
(式中、 R_{13} 、 R_{14} はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。

$a=0\sim 3$ の整数、 $b=0\sim 3$ の整数であり、 $a+b\geq 2$ である。 $c=0$ 又は1、 $d=0$ 又は1である。

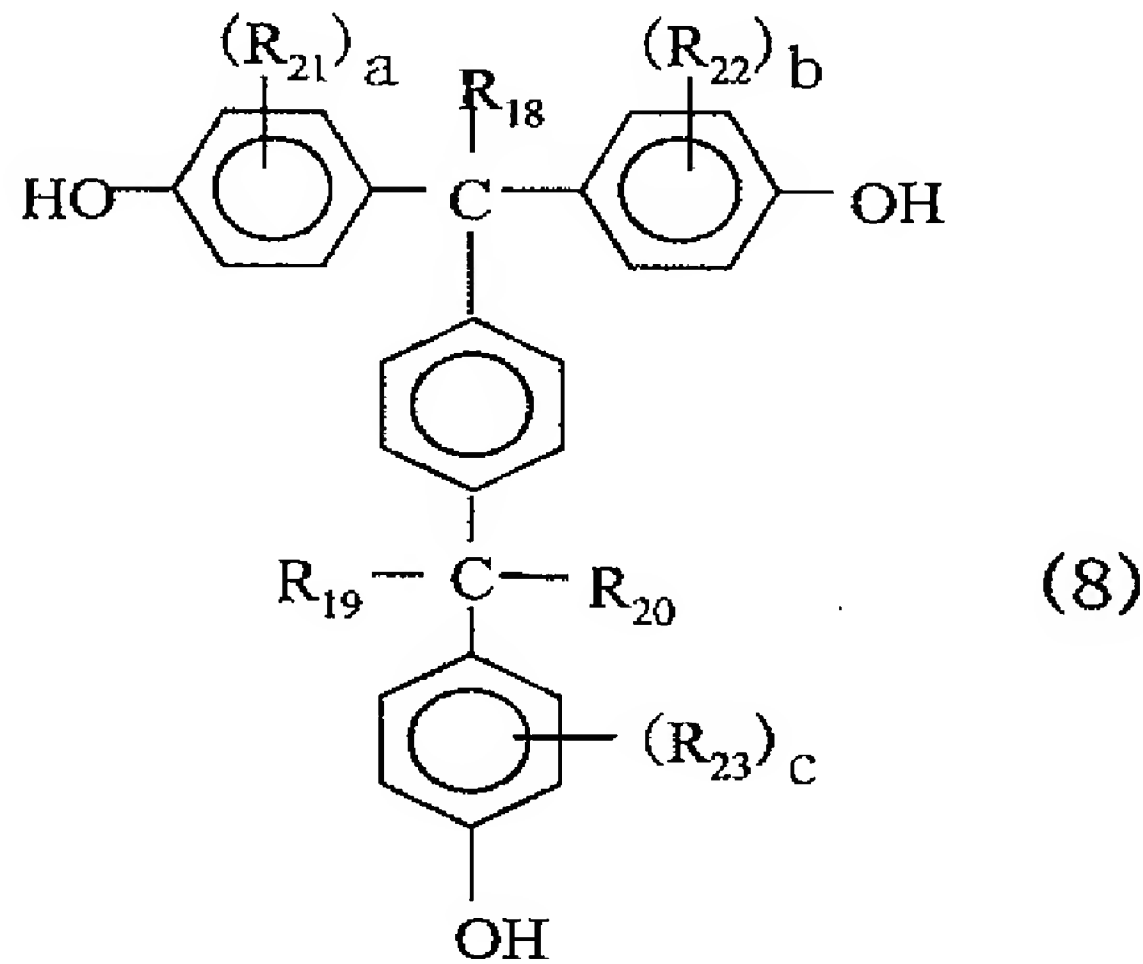
R_{15} は、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ の内から選ばれた1つを表す。)

20

【化 6】

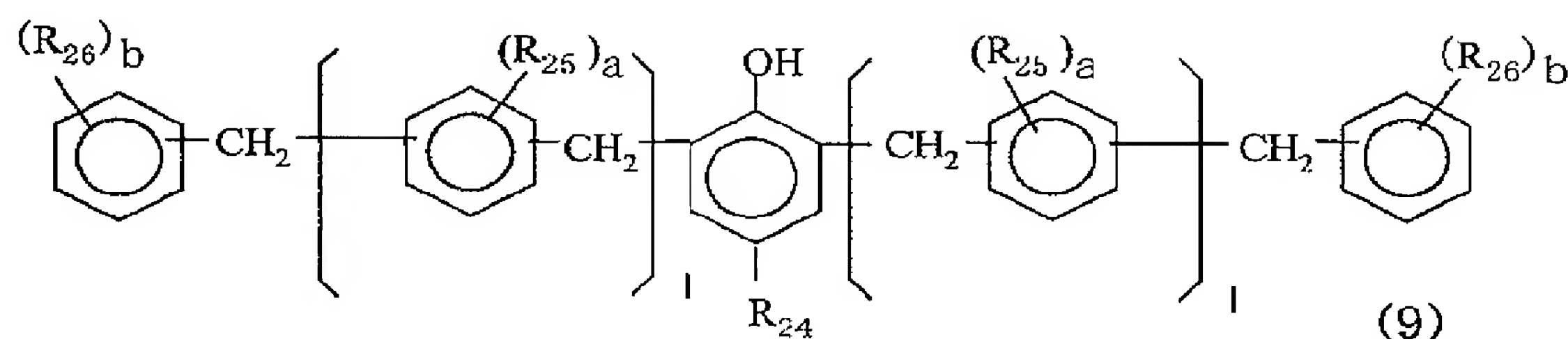


(式中、 R_{16} はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。 $a=1\sim3$ の整数、 $b=0\sim2$ の整数である。 R_{17} は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、置換されたアリール基の内から選ばれた1つを表す。それぞれ同じでも異なってもよい。)



(式中、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表す。 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} はそれぞれハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表す。 a 、 b 、 c は0～2の整数である。)

【化 7】



(式中、 R_{24} は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換されたアリール基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、 R_{25} は水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シクロアルキル基の内から選ばれ、少なくとも1つは水酸基である。それぞれ同じでも異なってもよい。 R_{26} は水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シクロアルキル基の内から選ばれ、少なくとも1つは水酸基である。それぞれ同じでも異なってもよい。 $l=0\sim3$ の整数、 $a=1\sim3$ の整数、 $b=1\sim3$ の整数である。)

10

【請求項 8】

20

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物を半導体素子上に塗布し、プリベーク、露光、露光後加熱、現像、加熱して得られることを特徴とする半導体装置。

【請求項 9】

ポジ型感光性樹脂組成物を加熱脱水閉環後の膜厚が、 $0.1\sim30\mu\text{m}$ になるように半導体素子上に塗布し、プリベーク、露光、露光後加熱、現像、加熱して得られる請求項 8 記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高感度かつ高解像度の特性を有するポジ型感光性樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置に関するものである。

30

【0002】

【従来の技術】

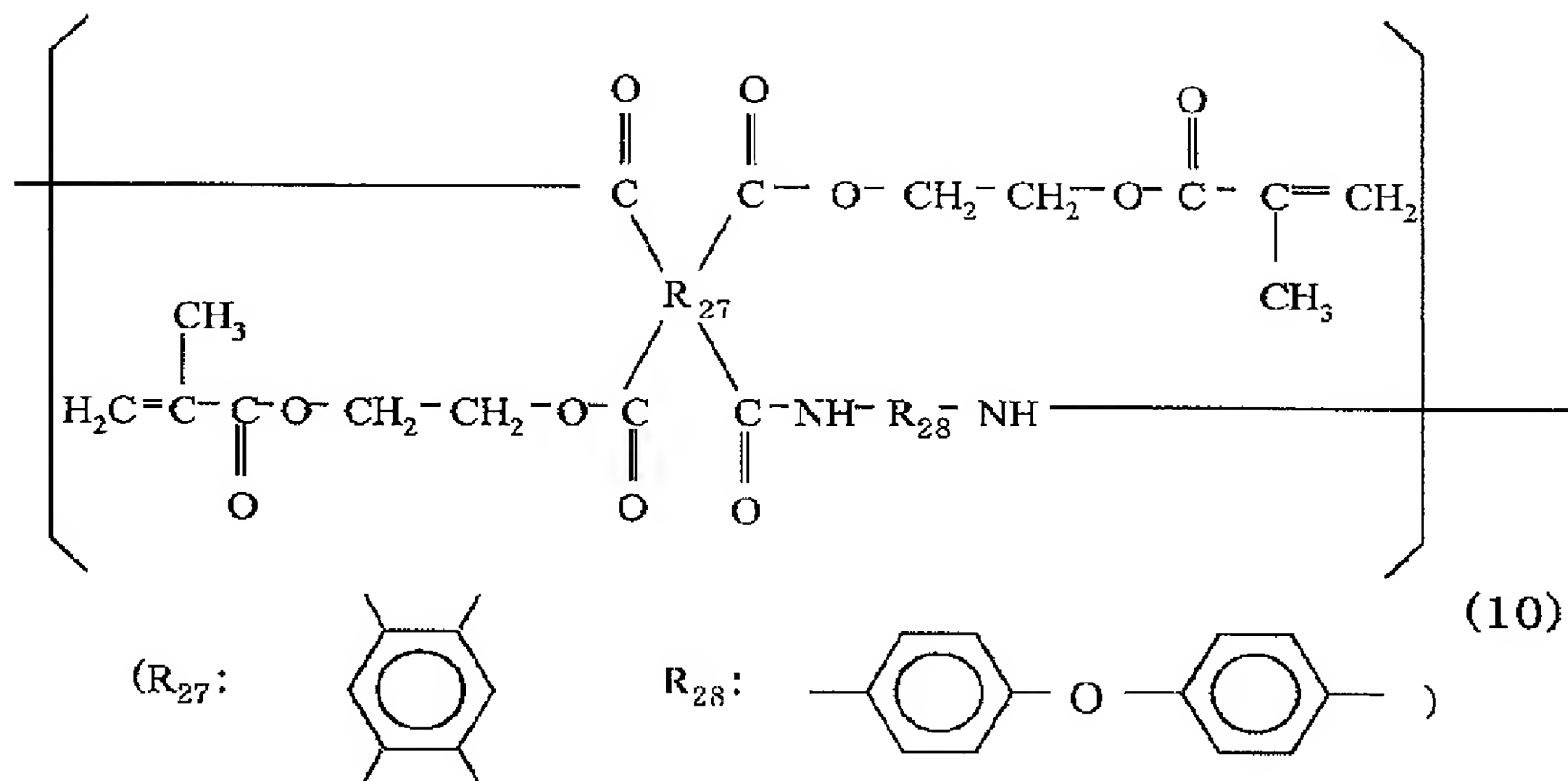
従来、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜には、耐熱性に優れ又卓越した電気特性、機械特性等を有するポリイミド樹脂が用いられているが、近年半導体素子の高集積化、大型化、半導体装置の薄型化、小型化、半田リフローによる表面実装への移行等により耐熱サイクル性、耐熱ショック性等の著しい向上の要求があり、更に高性能の樹脂が必要とされるようになってきた。

【0003】

一方、ポリイミド樹脂自身に感光性を付与する技術が注目を集めてきており、例えば下記式(10)に示されるネガ型感光性ポリイミド樹脂が挙げられる。

40

【化 8】



10

【 0 0 0 4 】

これを用いるとパターン作成工程の一部が簡略化でき、工程短縮及び歩留まり向上の効果はあるが、現像の際にN-メチル-2-ピロリドン等の溶剤が必要となるため、安全性、取扱い性に問題がある。そこで、アルカリ水溶液で現像ができるポジ型感光性樹脂組成物が開発されている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5参照。）。これらには、ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミド酸と感光材であるジアゾキノン化合物より構成されるポジ型感光性樹脂組成物が開示されている。これらの感光材として用いられているジアゾキノン化合物は露光することにより化学変化を起こし、アルカリ水溶液に可溶となる。しかしその変化率は40%程度であるだけでなく、それ自身の光に対する吸収が大きいために、厚膜に塗布した場合、膜の底面にまで十分な光が届かない。そのため露光部を開口させるために多くの露光量を必要とし、感度が低くなるという問題があった。

20

【 0 0 0 5 】

更に、g線、i線等の紫外線を光源として用いる半導体用レジストに代表されるポジ型感光性樹脂組成物は、ベース樹脂としてフェノールノボラック樹脂が用いられているが、これらに比べ、上述のポリアミド樹脂は単位分子量当たりの水酸基濃度が小さいために、ジアゾキノン化合物と相互作用することで発揮されるアルカリ水溶液に対する溶解阻止能が弱く、現像後における未露光部の膜減り量が多い。従って露光部が現像液で十分に溶解除去される前に、未露光部が目的とする膜厚以下になるために、結果として感度が低下するだけでなく、パターンの壁面が削られることにより、開口部の寸法安定性が低下する。又カルボキシル基の場合には、ジアゾキノン化合物と相互作用することがなく、更にフェノール性水酸基よりもアルカリ水溶液に対する溶解性が非常に高いという理由により、未露光部の溶解阻止能が発揮されず、目的とする膜厚が得られないばかりかパターンの形成自体が困難になる問題がある。又適当な保護基でブロックされたカルボキシル基の場合、未露光部のアルカリ水溶液に対する耐性は十分あるが、露光部の溶解性が劣るために感度の低下、現像後に樹脂の残り（スカム）が見られるという問題がある。

30

40

【 0 0 0 6 】

そこで、光化学反応による触媒作用を取り入れた化学増幅型のポジ型感光性樹脂組成物が開発されている。この化学増幅型のポジ型感光性樹脂組成物は、一般的に水酸基又はカルボキシル基を適当な酸不安定基で保護されたベース樹脂と光の照射により酸を発生する光酸発生材から構成されている。この化学増幅型のポジ型感光性樹脂組成物の現像メカニズムは、以下のようになっている。未露光部において酸不安定基で保護されたベース樹脂は現像液であるアルカリ水溶液に耐性がある。一方露光部は、光酸発生材から発生した酸が

50

露光後の熱処理により拡散して触媒として働き、ベース樹脂中の保護基を脱離し、水酸基又はカルボキシル基を再生させてアルカリ水溶液に可溶となる。この露光部と未露光部との溶解性の差を利用し、露光部を溶解除去することにより未露光部のみの塗膜パターンの形成が可能となるものである。更に、この触媒酸は脱離反応後も存在し、多くの反応を引き起こすため見かけの量子収率が高く、高感度化が容易となるだけでなく高い溶解コントラストが得られるために高解像度化も期待できる。半導体用レジストとしては、例えば第2847414号公報、第2848611号公報、特開平3-249654号公報、特開平9-230588号公報等が挙げられるが、これらに使用されているベース樹脂は主にポリヒドロキシスチレンであり、高い解像度は得られるが耐熱性に乏しく、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜用途には適さない。

10

【0007】

半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜用途として、ベース樹脂にポリイミド樹脂又はポリアミド樹脂を用いた化学増幅型感光性樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献6、特許文献7、特許文献8、特許文献9参照。）。しかし開示されているベース樹脂は、熱で硬化させた後も水酸基が残ってしまうために耐湿信頼性が低下したり、十分な溶解コントラストが得られないために解像度の低下や、結果的に高感度でも未露光部の膜減り量の増加によって目的とする膜厚が得られなかったり、サイドエッチが大きくプロファイル性が悪い等の問題があった。

【0008】

【特許文献1】

特開平3-247655号公報、

【特許文献2】

特開平5-204156号公報、

【特許文献3】

特開平6-258836号公報、

【特許文献4】

特開平10-186658号公報、

【特許文献5】

特開平10-307394号公報

【特許文献6】

特開平3-763号公報

【特許文献7】

特開平4-120171号公報

【特許文献8】

特開平11-202489号公報

【特許文献9】

特開2001-194791号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高感度かつ高解像度で、現像後の未露光部の膜減り量が少ない特性を有するポジ型感光性樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置を提供するものである。

40

【0010】

【課題を解決するための手段】

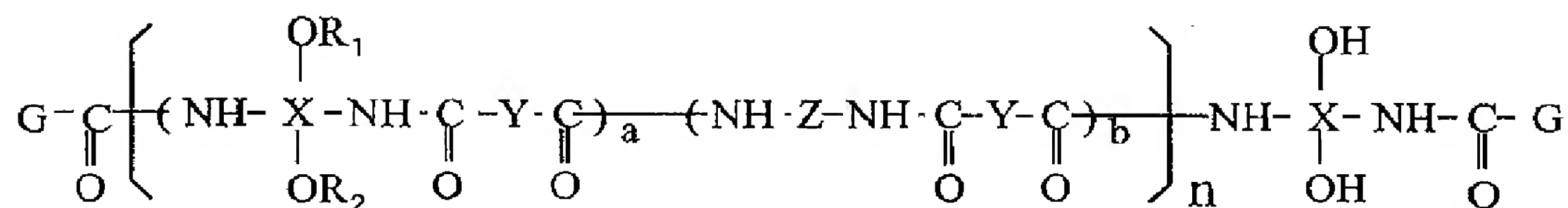
本発明は、

〔1〕 一般式（1）で示されるポリアミド樹脂（A）、光により酸を発生する化合物（B）、一般式（2）で示されるフェノール化合物の水酸基を、酸の存在下で分解する酸不安定基で保護された化合物（C）及び溶剤（D）を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物、

【0011】

【化9】

50



R_1, R_2 : 水素原子、炭素数 2 ~ 20 のアルコキシカルボニル基、

炭素数 2 ~ 20 のアルコシアルキル基、

炭素数 1 ~ 10 のアルキル置換シリル基、

テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基

の内から選ばれた 1 つを表し、全 R_1, R_2 の 5 ~ 80 % は

炭素数 2 ~ 20 のアルコキシカルボニル基、

炭素数 2 ~ 20 のアルコシアルキル基、

炭素数 1 ~ 10 のアルキル置換シリル基、

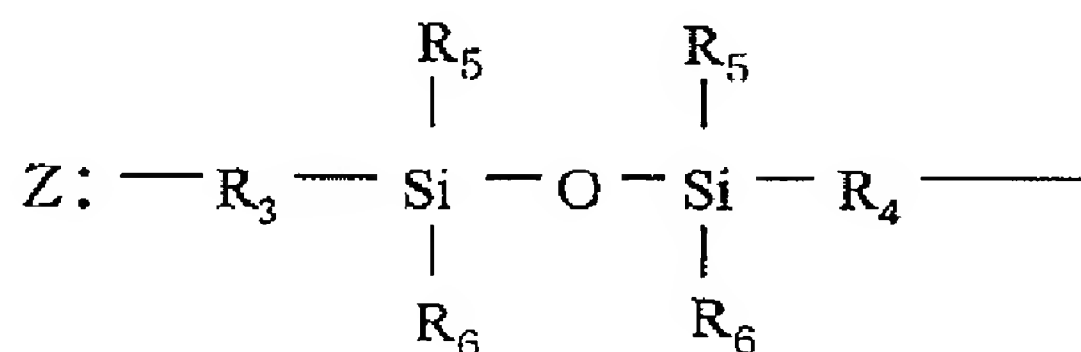
テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基

を示し、それぞれ同じでも異なってもよい。

(1)

X: 4価の環式化合物基

Y: 2価の環式化合物基



(R_3, R_4 : 2価の有機基、 R_5, R_6 : 1価の有機基)

G: アルケニル基又はアルキニル基を少なくとも 1 個を有する
脂肪族基又は環式化合物基

a, b はモル分率を示し、 $a+b=100$ モル%

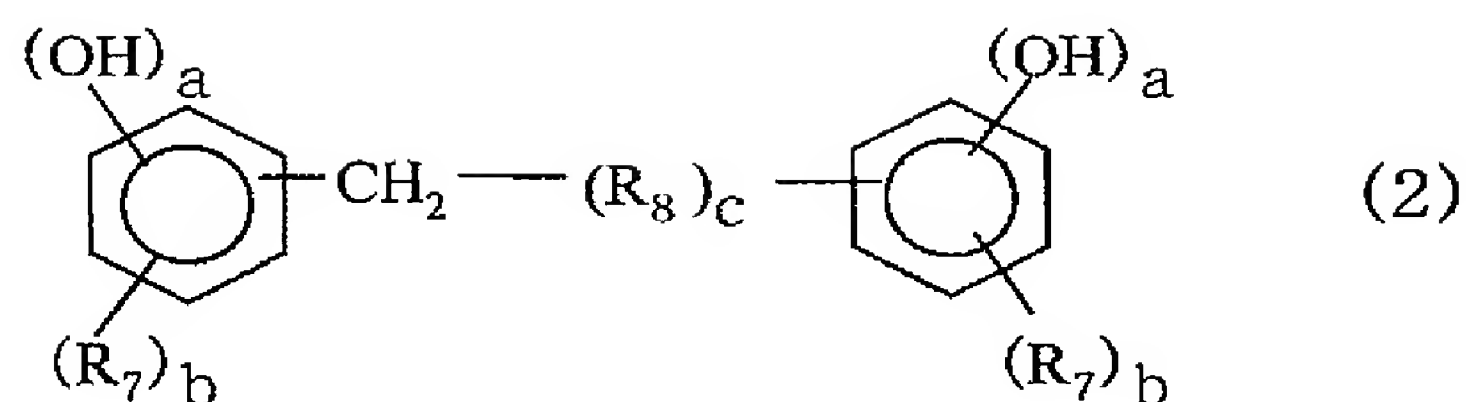
$a=60 \sim 100$ モル%

$b=0 \sim 40$ モル%

$n=2 \sim 300$

【 0 0 1 2 】

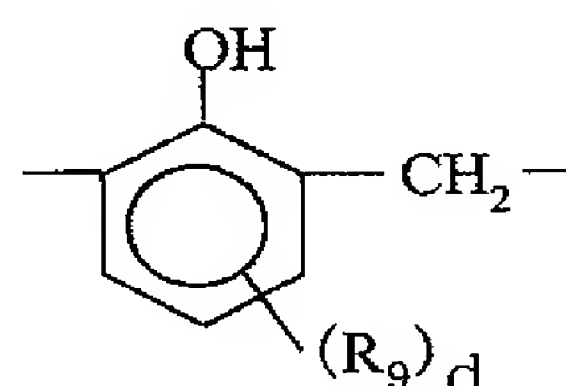
【 化 1 0 】



(式中、 R_7 はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換されたアリール基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。 $b=0\sim3$ の整数である。

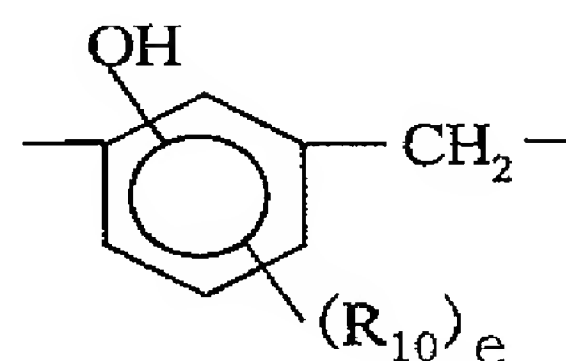
$c=0$ のとき、 $a=2$ であり、両末端に位置する各芳香族基上の水酸基のうち、少なくとも1つはo位に結合している。

$c=1$ 又は2のとき、 $a=1$ 又は2であり、両末端に位置する各芳香族基上の水酸基の内、少なくとも1つはo位に結合している。 R_8 は、

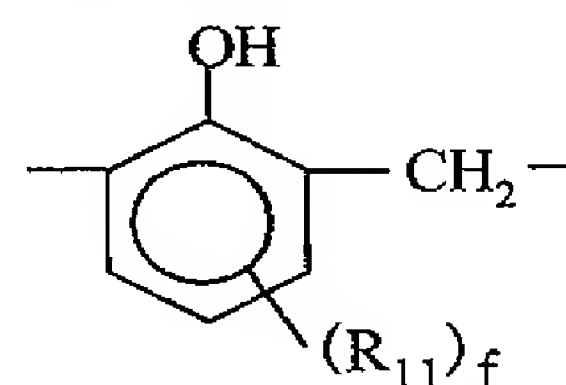


を表す。 R_9 はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。 $d=0\sim3$ の整数である。

$c=3$ のとき、 $a=1$ 又は2である。 R_8 は、



を表し、その内、少なくとも1つは、



を表す。 R_{10} 、 R_{11} はアルキル基、アルコキシ基、アリール基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。 $e=0\sim3$ の整数、 $f=0\sim3$ の整数である。)

10

20

30

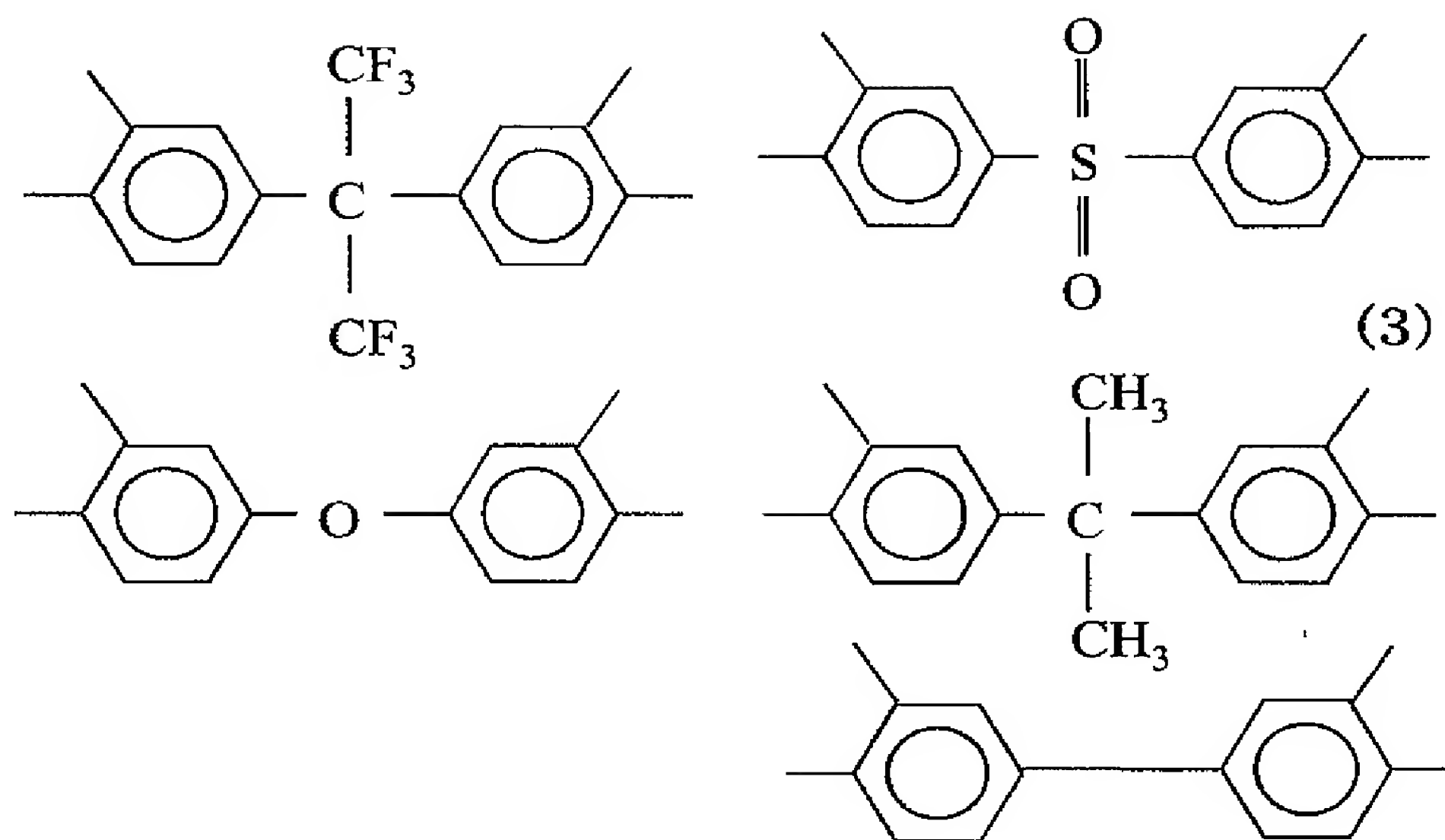
40

【 0 0 1 3 】

〔 2 〕 一般式 (1) で示されるポリアミド樹脂中の X が、式 (3) の群より選ばれてなる第 [1] 項記載のポジ型感光性樹脂組成物、

【 0 0 1 4 】

【 化 1 1 】



10

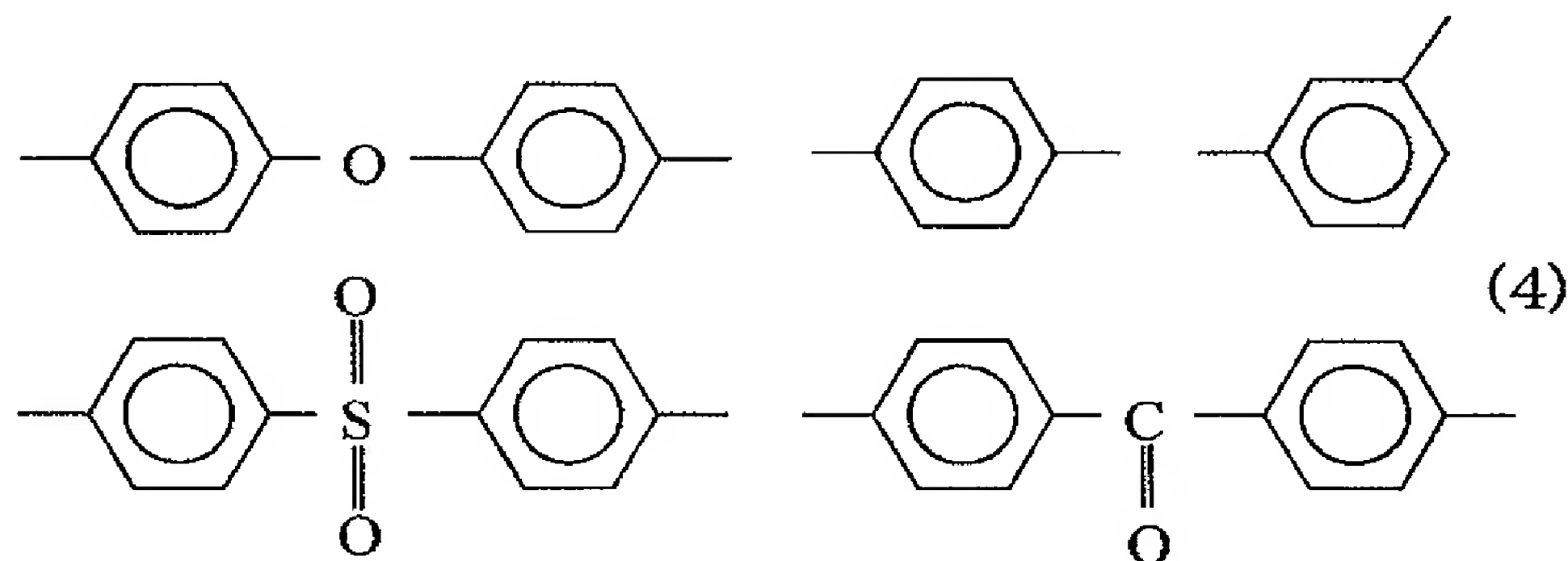
【 0 0 1 5 】

〔 3 〕 一般式 (1) で示されるポリアミド樹脂中の Y が、式 (4) の群より選ばれてなる第 [1] 項又は [2] 項記載のポジ型感光性樹脂組成物、

20

【 0 0 1 6 】

【 化 1 2 】



30

【 0 0 1 7 】

〔 4 〕 一般式 (2) で示されるフェノール化合物の水酸基を、酸の存在下で分解する酸不安定基で保護された化合物 (C) が、テトラヒドロピラニル基、又はテトラヒドロフラン基から選ばれた置換基で保護された化合物である第 [1] ～ [3] 項記載のポジ型感光性樹脂組成物、

〔 5 〕 溶剤 (D) が炭素数 3 ～ 1 0 の環状ケトン、炭素数 3 ～ 1 0 の環状ラクトン、ジメチルスルホキシド、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルより選ばれてなる第 [1] ～ [4] 項記載のポジ型感光性樹脂組成物、

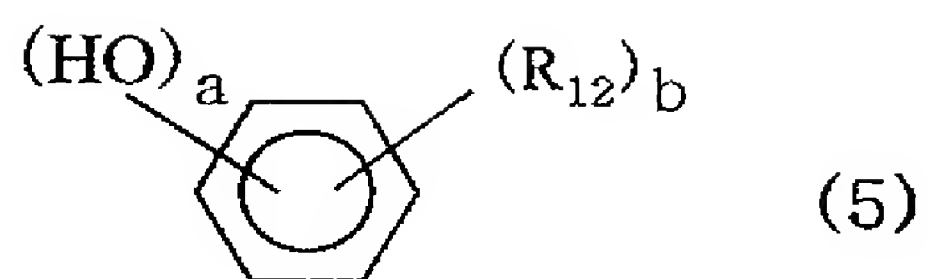
40

〔 6 〕 第 [1] 項～ [5] 項のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物が、更にフェノール化合物 (E) を含むポジ型感光性樹脂組成物、

〔 7 〕 フェノール化合物 (E) が、一般式 (5) 、 (6) 、 (7) 、 (8) 、 (9) の群より選ばれてなる第 [6] 項記載のポジ型感光性樹脂組成物、

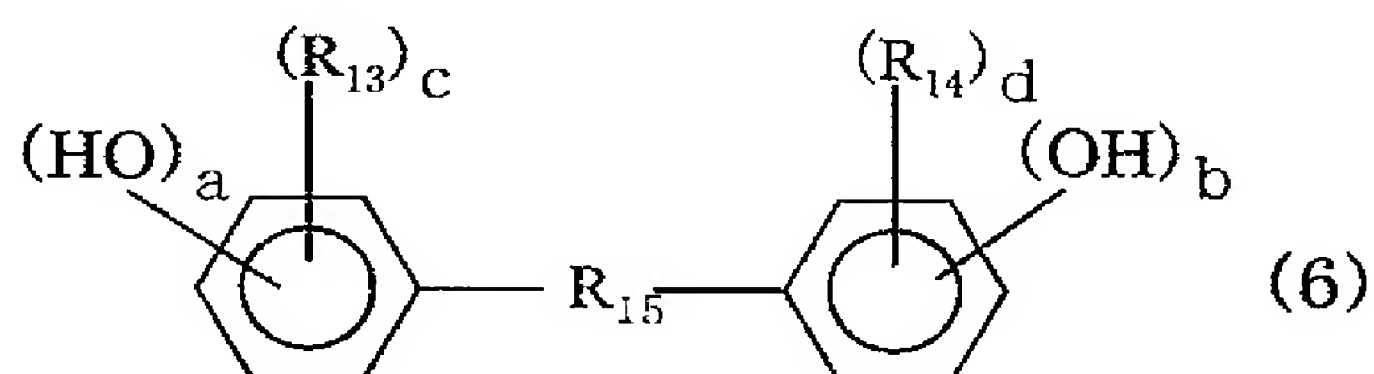
【 0 0 1 8 】

【 化 1 3 】



(式中、 R_{12} はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。
 $a=1\sim3$ の整数、 $b=0\sim3$ の整数である。)

10



(式中、 R_{13} 、 R_{14} はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。

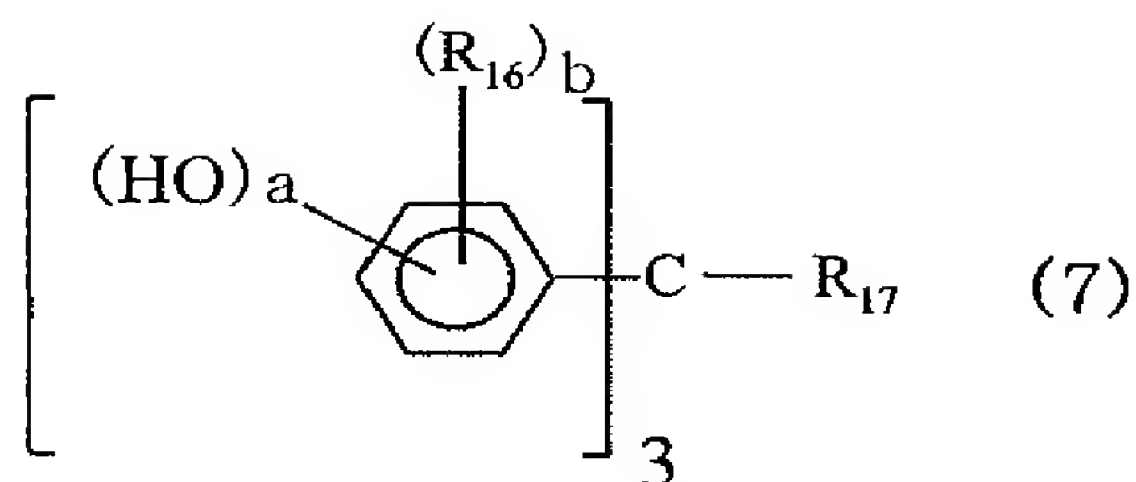
$a=0\sim3$ の整数、 $b=0\sim3$ の整数であり、 $a+b\geq 2$ である。 $c=0$ 又は1、 $d=0$ 又は1である。

20

R_{15} は、単結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ の内から選ばれた1つを表す。)

【 0 0 1 9 】

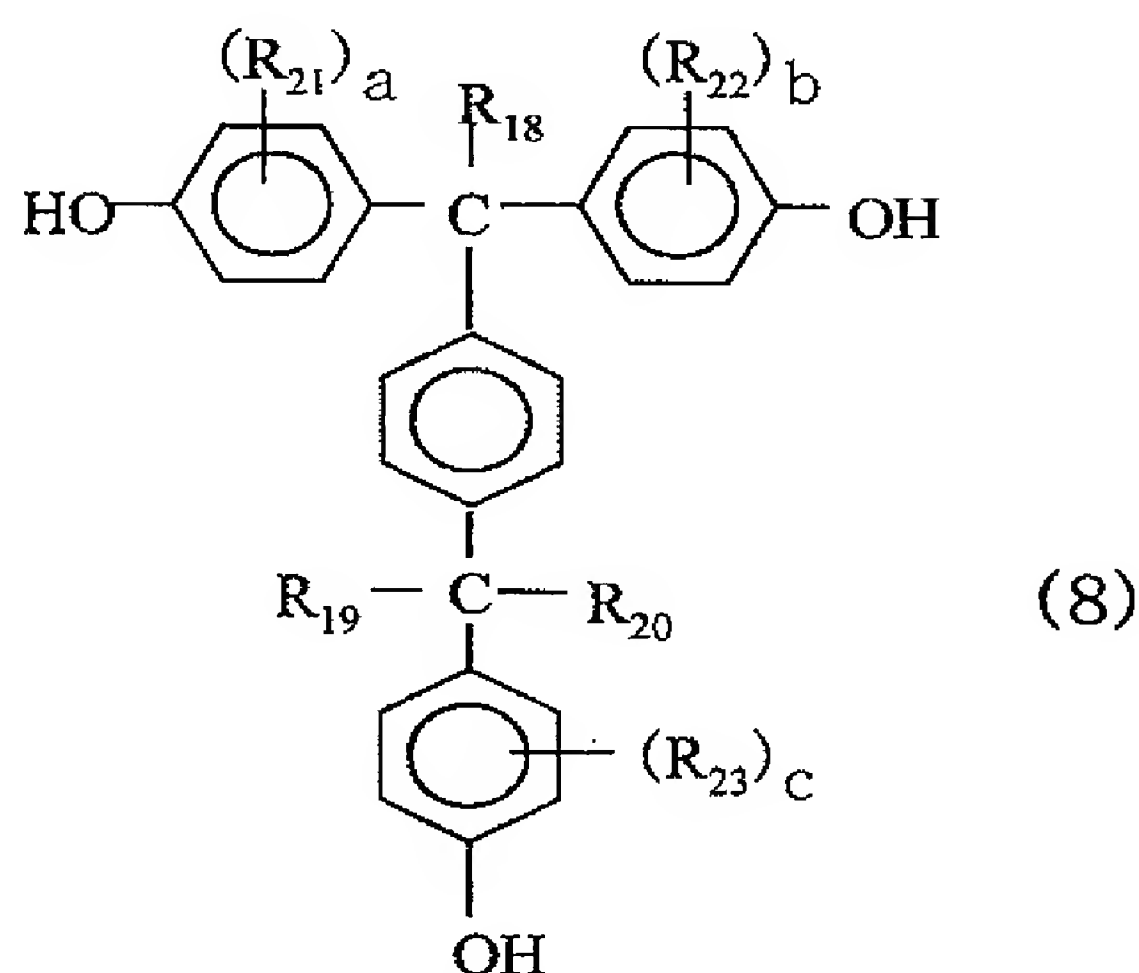
【 化 1 4 】



(式中、 R_{16} はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。 $a=1\sim3$ の整数、 $b=0\sim2$ の整数である。

R_{17} は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、置換されたアリール基の内から選ばれた1つを表す。それぞれ同じでも異なってもよい。)

10



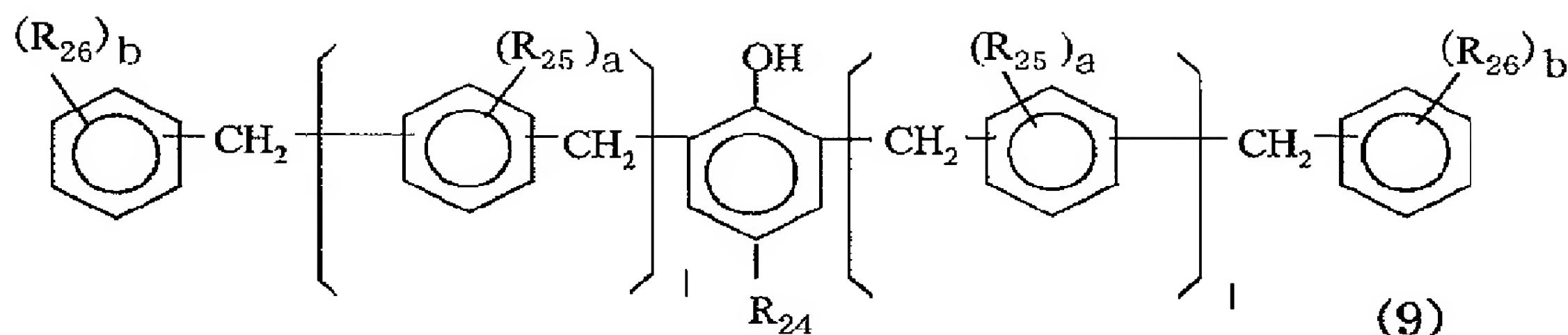
20

(式中、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} はそれぞれ水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表す。 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{23} はそれぞれハロゲン原子、水酸基、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表す。 a 、 b 、 c は0~2の整数である。)

30

【 0 0 2 0 】

【 化 1 5 】



(式中、 R_{24} は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、置換されたアリール基、シクロアルキル基の内から選ばれた1つを表し、 R_{25} は水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シクロアルキル基の内から選ばれ、少なくとも1つは水酸基である。それぞれ同じでも異なってもよい。 R_{26} は水酸基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、シクロアルキル基の内から選ばれ、少なくとも1つは水酸基である。それぞれ同じでも異なってもよい。 $l=0\sim3$ の整数、 $a=1\sim3$ の整数、 $b=1\sim3$ の整数である。)

10

【0021】

〔8〕 第〔1〕～〔7〕項のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物を半導体素子上に塗布し、プリベーク、露光、露光後加熱、現像、加熱して得られることを特徴とする半導体装置、

20

〔9〕 ポジ型感光性樹脂組成物を加熱脱水閉環後の膜厚が、 $0.1\sim30\mu m$ になるように半導体素子上に塗布し、プリベーク、露光、露光後加熱、現像、加熱して得られる第〔8〕項記載の半導体装置、である。

【0022】

一般式(1)のポリアミド樹脂は、Xの構造を有するビス(アミノフェノール)、必要により配合されるZの構造を有するシリコーンジアミンとYの構造を有するジカルボン酸或いはジカルボン酸ジクロリド、ジカルボン酸誘導体とを反応した後、酸不安定基となる保護基をポリアミド樹脂中のフェノール性水酸基に置換させて得られるものである。なお、ジカルボン酸の場合には反応収率等を高めるため、1-ヒドロキシー-1,2,3-ベンゾトリアゾール等を予め反応させた活性エステル型のジカルボン酸誘導体を用いてもよい。酸不安定基となる保護基は、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基、炭素数2～20のアルコキシアルキル基、炭素数1～10のアルキル置換シリル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基が挙げられる。又現像後の未露光部の膜減り量が少なく、露光部と未露光部の溶解コントラストが大きい樹脂を得るために、ポリアミド樹脂中の全水酸基の5～80%を酸不安定基となる保護基で置換されていることが必要である。5%未満のときは、未露光部が十分な溶解阻止能を発揮できないので膜減り量が大きくなり、80%を越えると露光部の溶解性も極端に遅くなり感度が低下するだけでなく、現像後に樹脂の残り(スカム)が発生しやすくなる。現像後、このポリアミド樹脂を約300～400℃で加熱すると脱水閉環し、ポリベンゾオキサゾールという形で耐熱性樹脂が得られる。

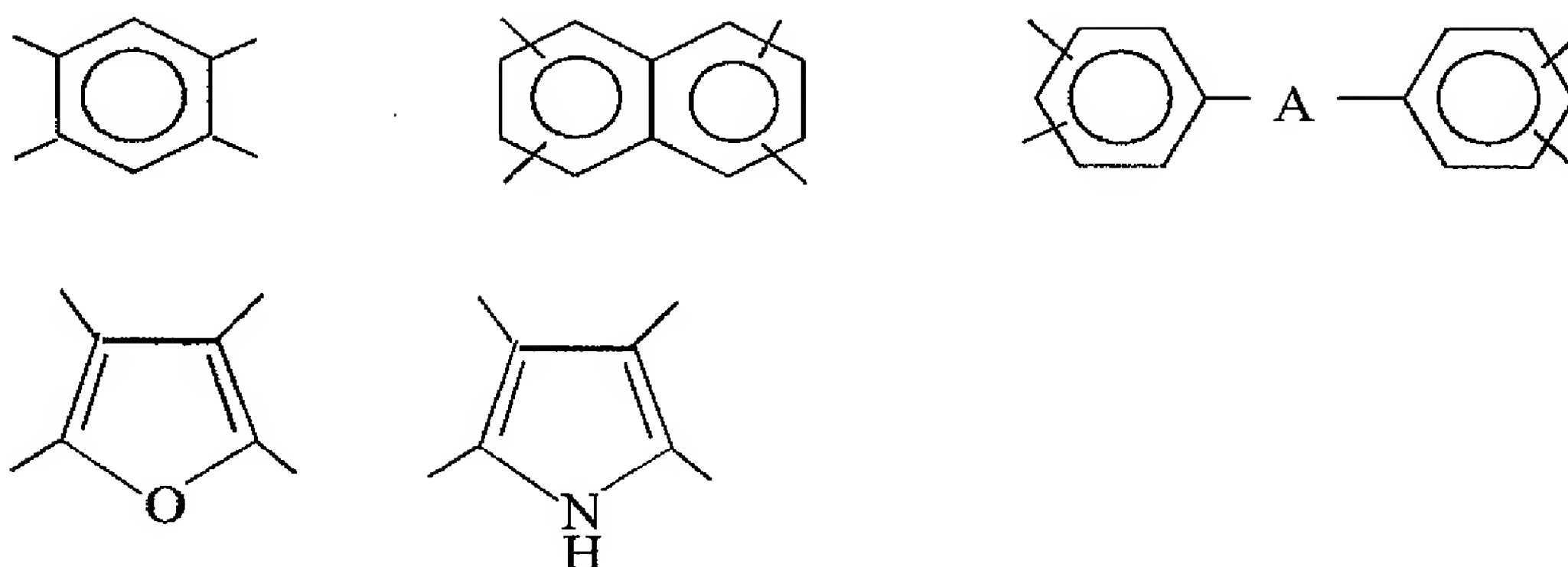
30

40

【0023】

本発明の一般式(1)のポリアミド樹脂のXは、例えば、

【化16】



10

(式中A: 単結合, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$)

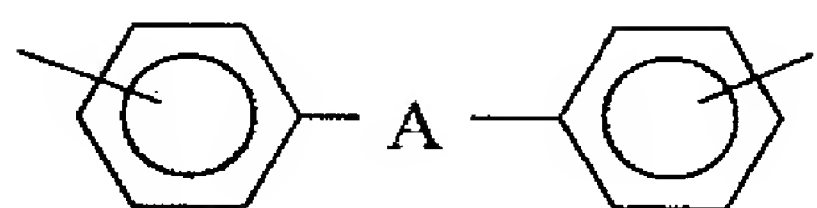
等であるが、これらに限定されるものではない。これら中で特に好ましいものとしては、式(3)で示される群より選ばれるものであり、又2種以上用いても良い。

【0024】

又一般式(1)のポリアミド樹脂のYは、例えば、

【化17】

20



30

(式中A: 単結合, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{CO}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$)

等であるが、これらに限定されるものではない。これらの中で特に好ましいものとしては、式(4)で示される群より選ばれるものであり、又2種以上用いても良い。

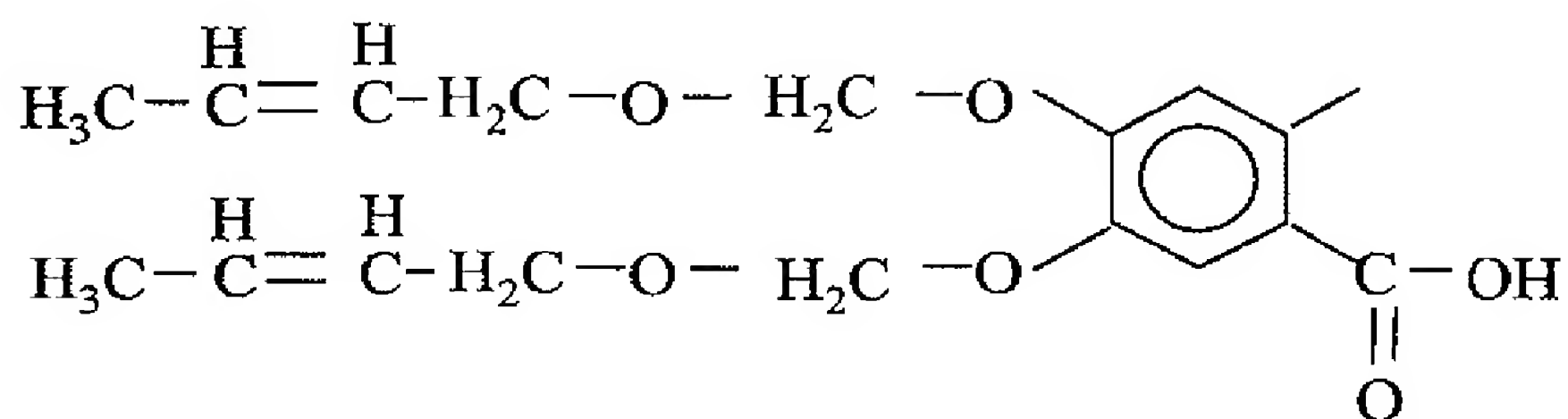
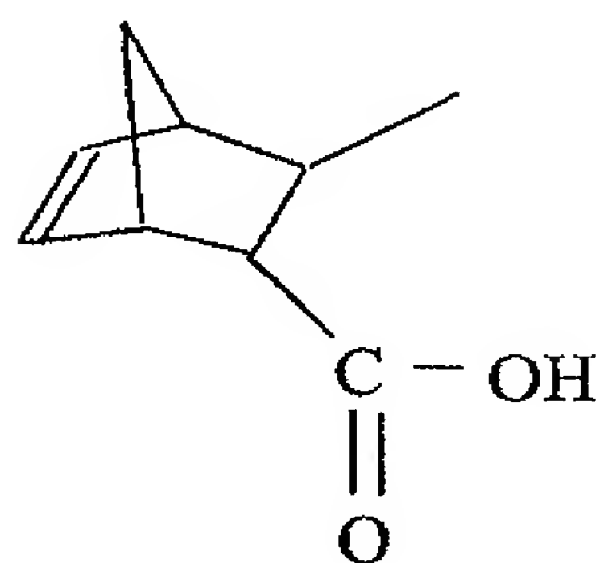
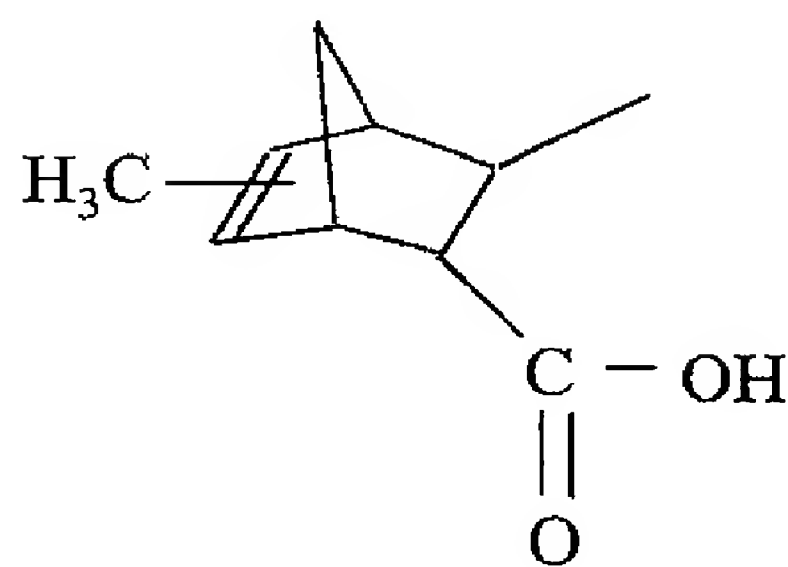
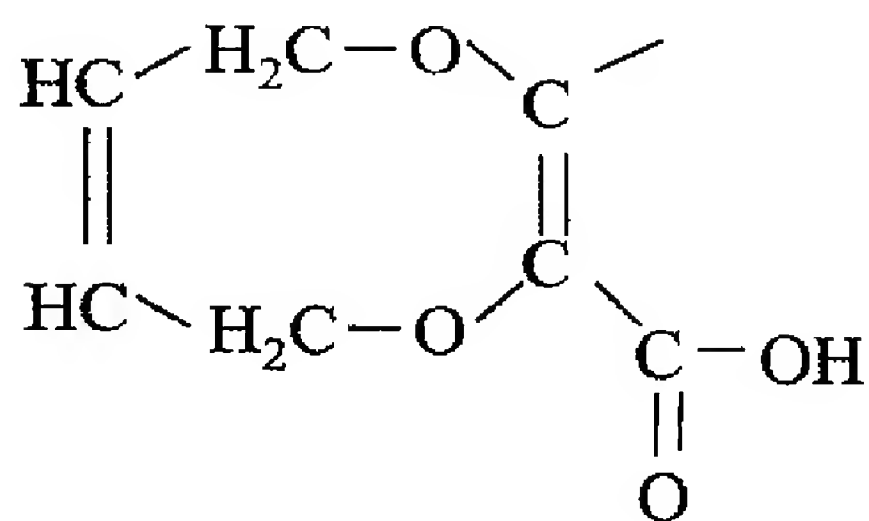
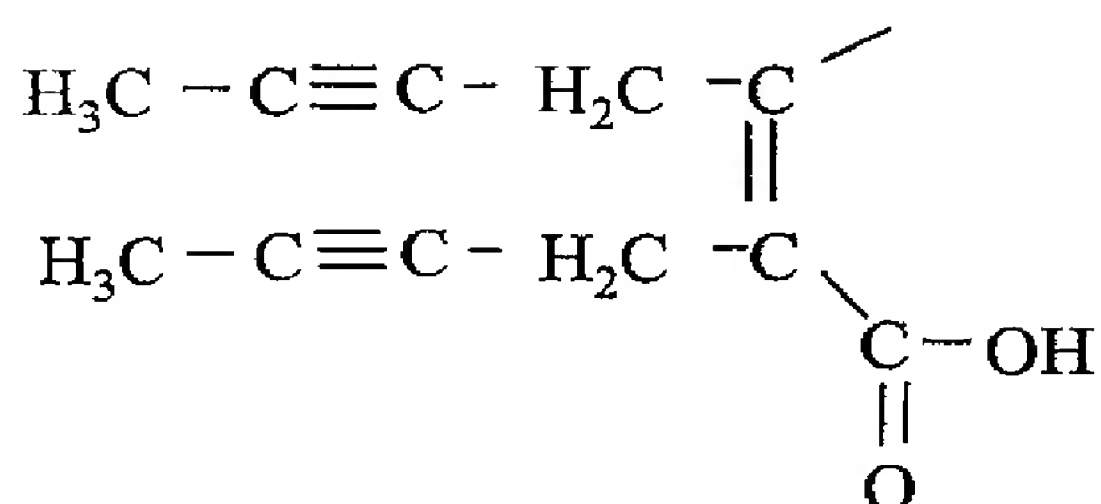
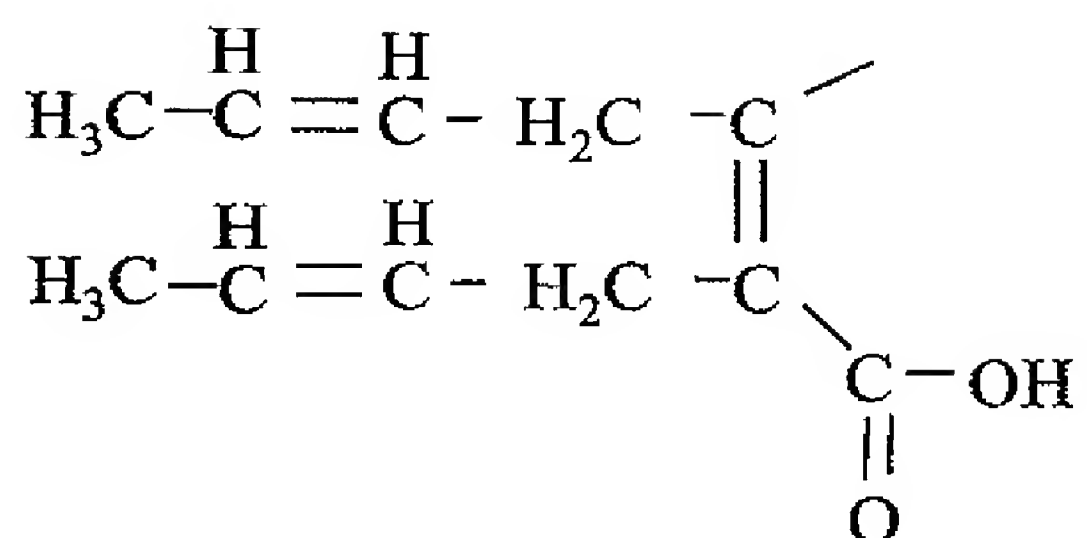
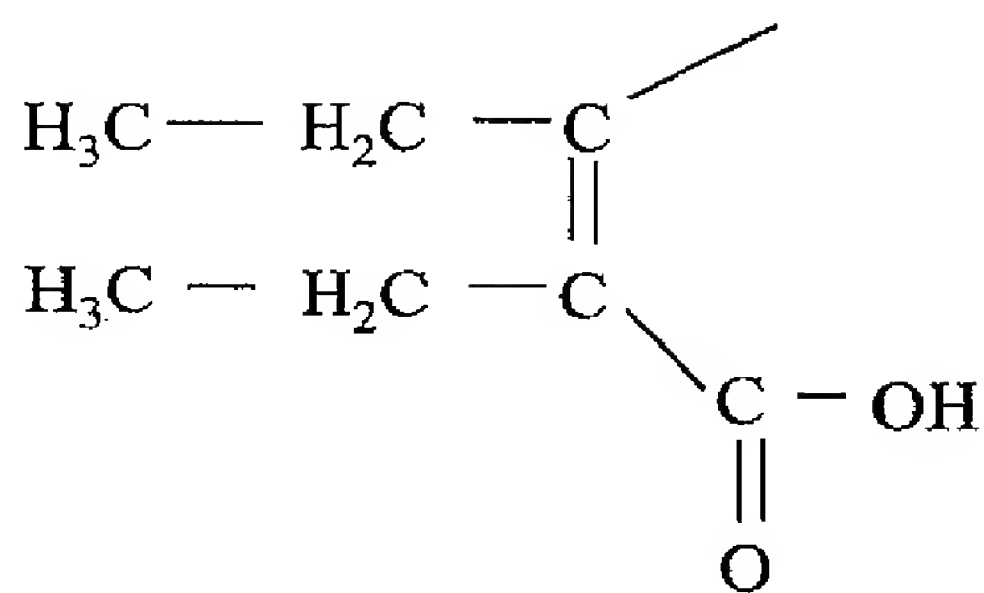
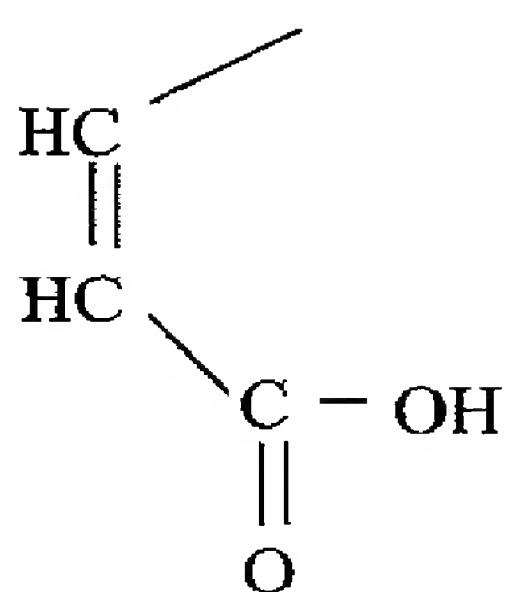
【0025】

40

又本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、保存性という観点から、Xの構造を有するビス(アミノフェノール)とYの構造を有するジカルボン酸或いはジカルボン酸ジクロリド又はジカルボン酸誘導体とを反応させてポリアミド樹脂を合成した後、アルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個有する脂肪族基又は環式化合物基を含む酸無水物を用いて末端のアミノ基をキャップすることが重要である。アルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個有する脂肪族基又は環式化合物基を含む酸無水物に起因する基として、例えば、

【0026】

【化18】



10

20

30

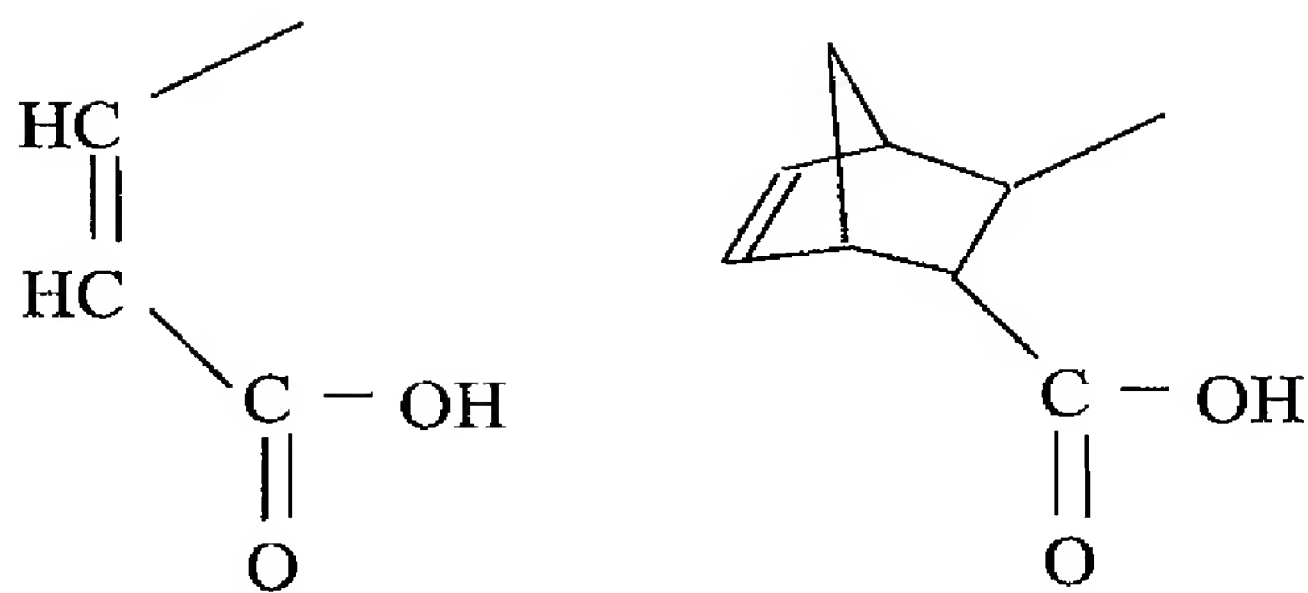
40

等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0027】

これらの中で特に好ましいものとしては、

【化19】

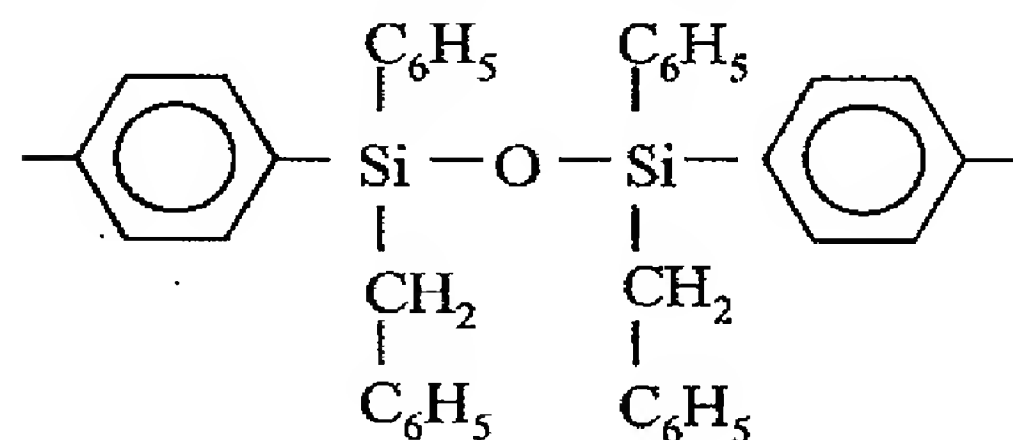
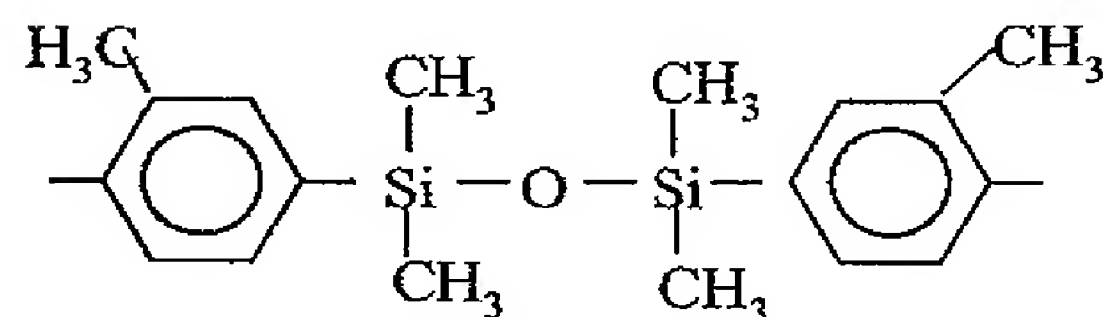
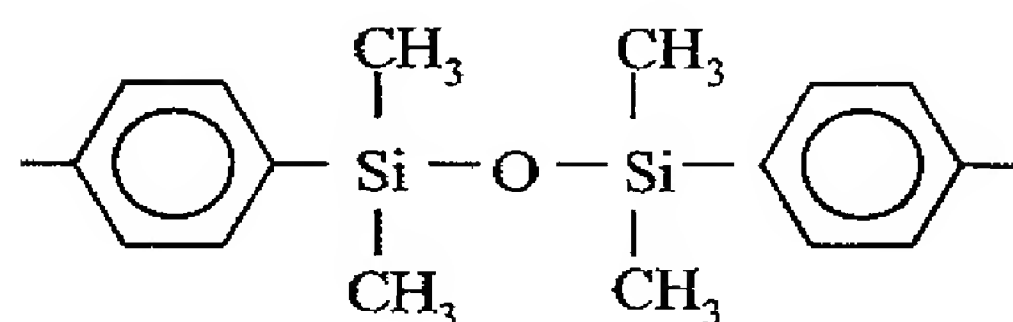
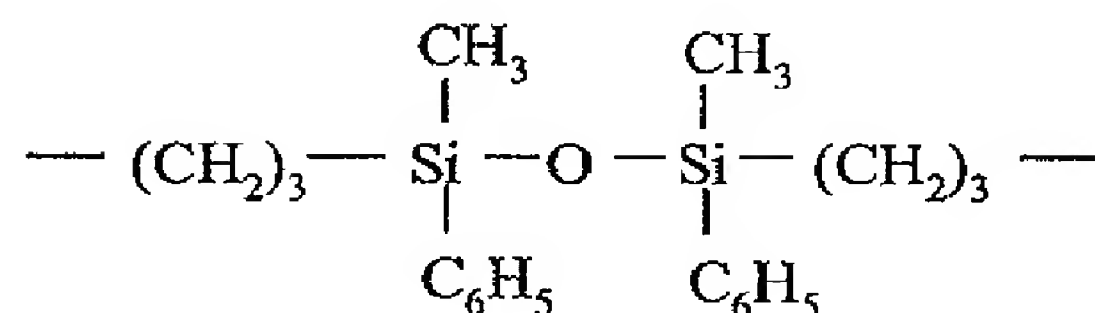
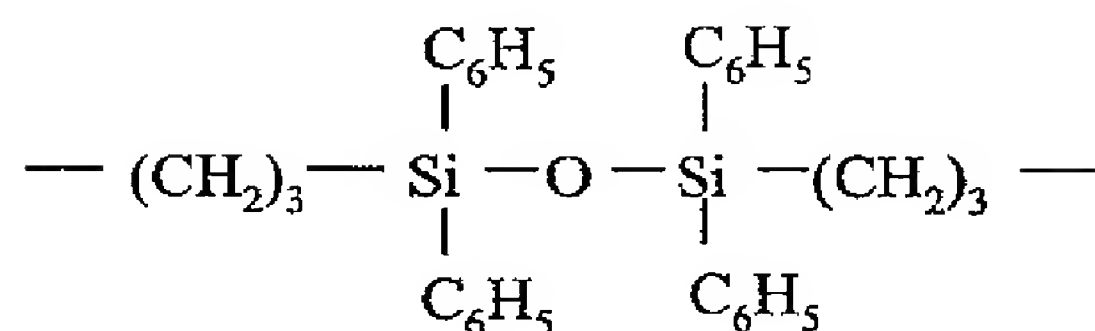
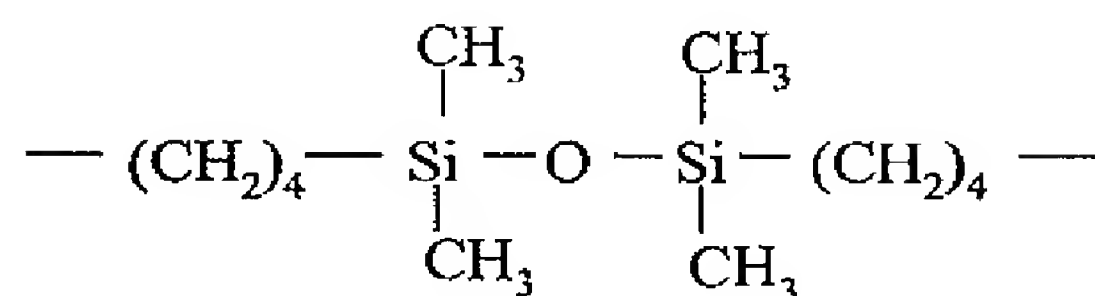
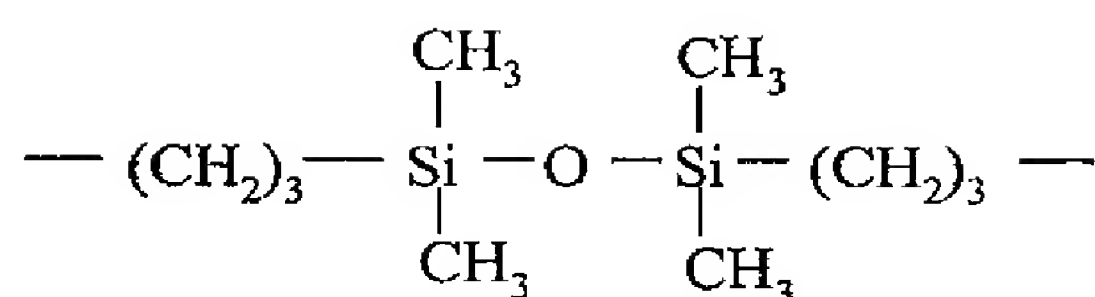


より選ばれるものであり、又2種以上用いても良い。

【0028】

更に、必要によって用いる一般式(1)のポリアミド樹脂のZは、例えば

【化20】



10

20

30

40

【 0 0 2 9 】

等であるがこれらに限定されるものではなく、又2種以上用いても良い。
 一般式(1)のZは、例えば、シリコンウェハーのような基板に対して、特に優れた密着性が必要な場合に用いるが、その使用割合bは最大40モル%までである。40モル%を越えると現像液に対する樹脂の溶解性が極めて低下し、現像残り(スカム)が発生し、パターン加工ができなくなる。なお、これらX、Y、Zの使用にあたっては、それぞれ1種類であっても2種類以上の混合物であっても構わない。一般式(1)のnは、2~300であるが、300を越えると現像後にスカムが発生する恐れがあるので好ましくない。

【 0 0 3 0 】

50

本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる、光により酸を発生する化合物（B）は、Photograph. Sci. Eng., 18, p 387 (1974)、CHEMTECH, Oct. p 624 (1980)、Polym. Mater. Sci. Eng., 72, p 406 (1995)、Macromol. Chem. Rapid Commun. 14, p 203 (1993)、J. Photopolym. Sci. Technol., 6, p 67 (1993) 記載のオニウム塩類、Macromolecules, 21, p 2001 (1988)、Chem. Mater. 3, p 462 (1991)、Proc. SPIE, 1086, 2 (1989) 記載の2-ニトロベンジルエステル類、J. Photopolym. Sci. Technol., 2, p 429 (1989)、Proc. SPIE, 1262, p 575 (1990) 記載のN-イミノスルホネート類、Polym. Mat. Sci. Eng., 61, 269 (1989) 記載のナフトキノンジアドー4-スルホン酸エステル類、J. Photopolym. Sci. Technol., 4, p 389 (1991)、Proc. SPIE, 2195, p 173 (1994) 記載のハロゲン系化合物類等が挙げられる。これらは単独でも2種以上用いても良い。

10

【0031】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、更に露光部と未露光部の溶解コントラストを向上させるために、一般式（2）で示されるフェノール化合物の水酸基を、酸の存在下で分解する酸不安定基で保護された化合物（C）を配合することが重要である。これにより、未露光部においてはアルカリ水溶液に対する耐性が向上し、露光部では光酸発生材から発生した触媒酸の作用により酸不安定基が脱離することによって水酸基が再生し、溶解促進作用

20

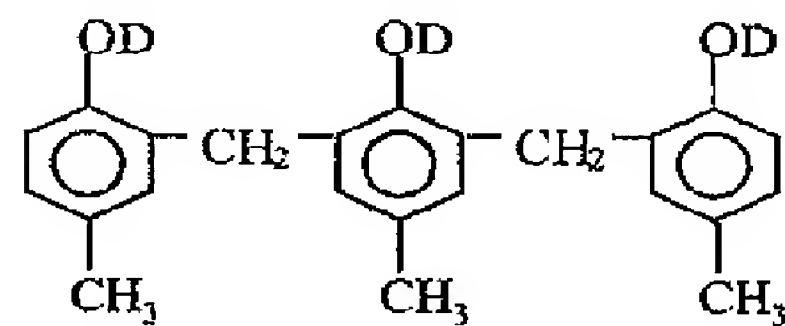
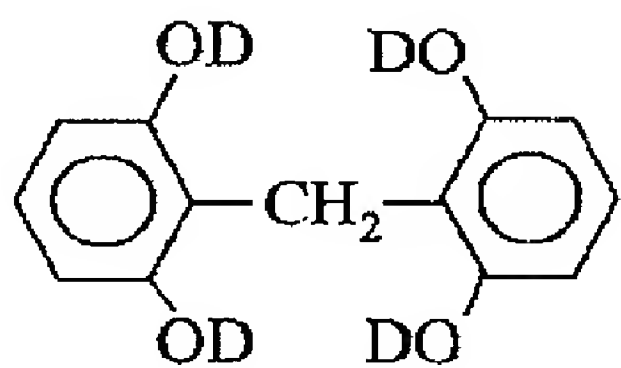
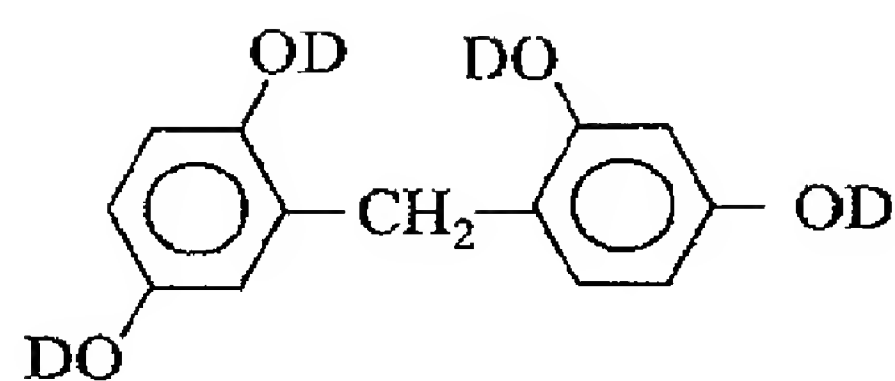
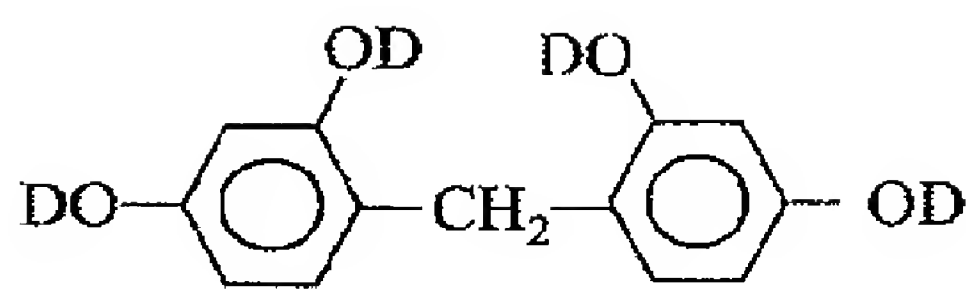
【0032】

酸の存在下で分解する酸不安定基としては、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基、炭素数2～20のアルコキシカルボニルメチル基、炭素数2～20のアルコキシアルキル基、炭素数1～10のアルキル置換シリル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基等が挙げられるが、特に好ましいものは、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基である。具体的には下記のことを挙げるができるが、これらに限定されない。又これらは単独でも2種以上用いても良い。

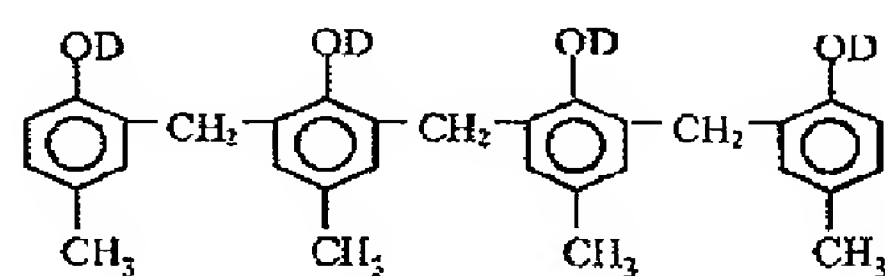
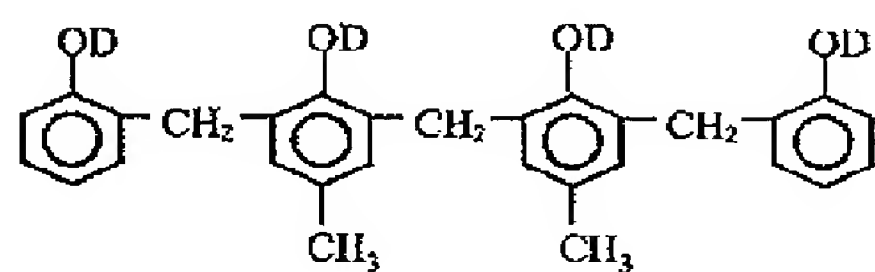
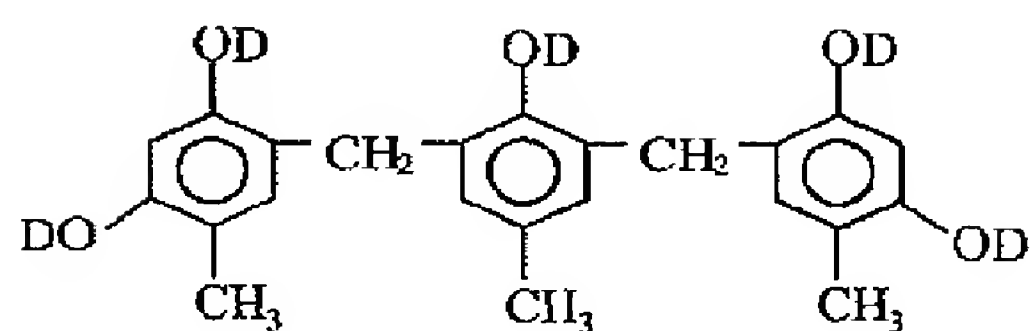
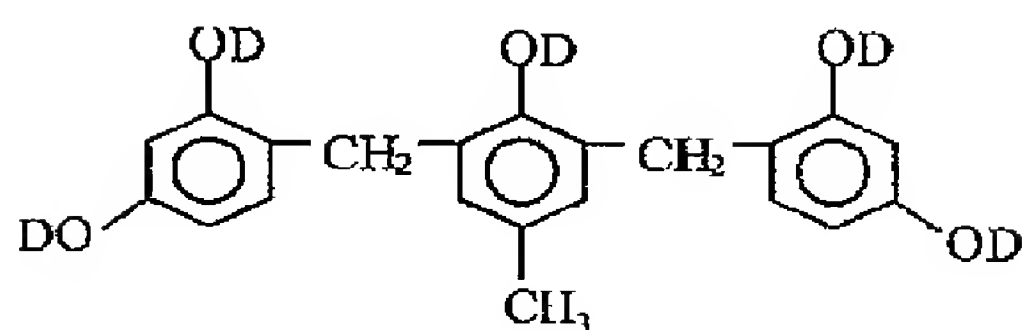
【0033】

【化21】

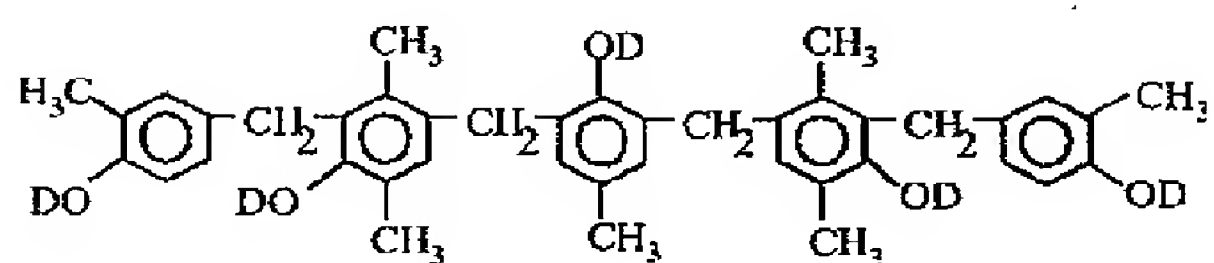
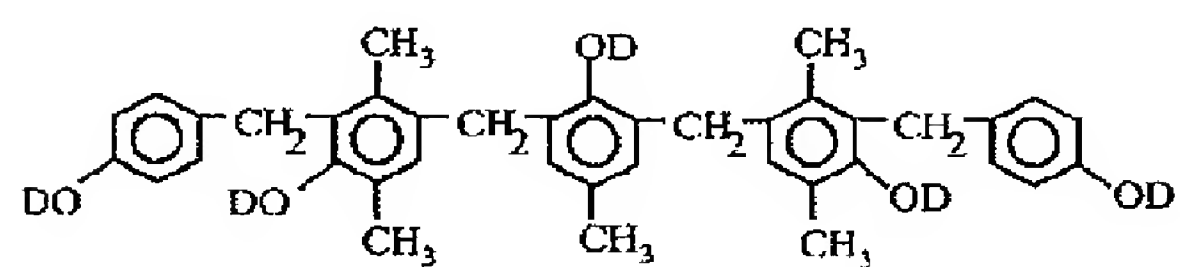
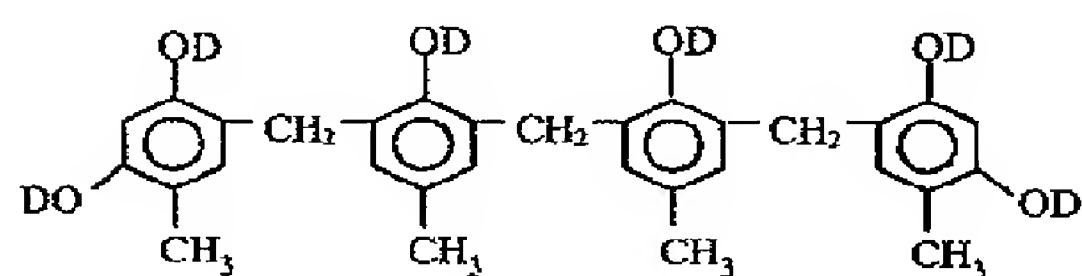
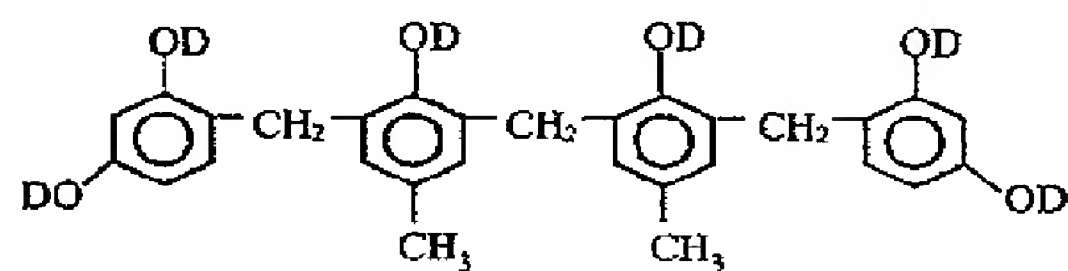
30



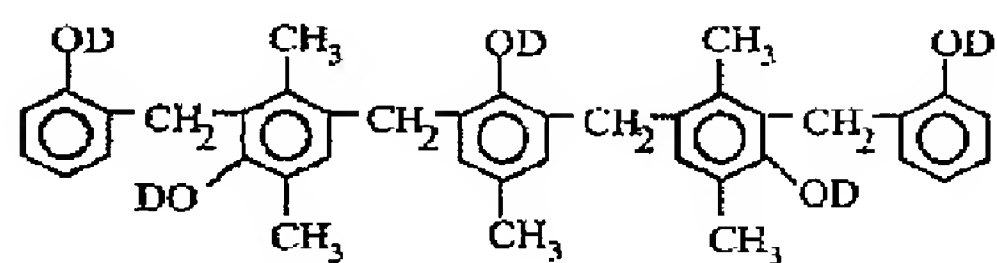
10



20

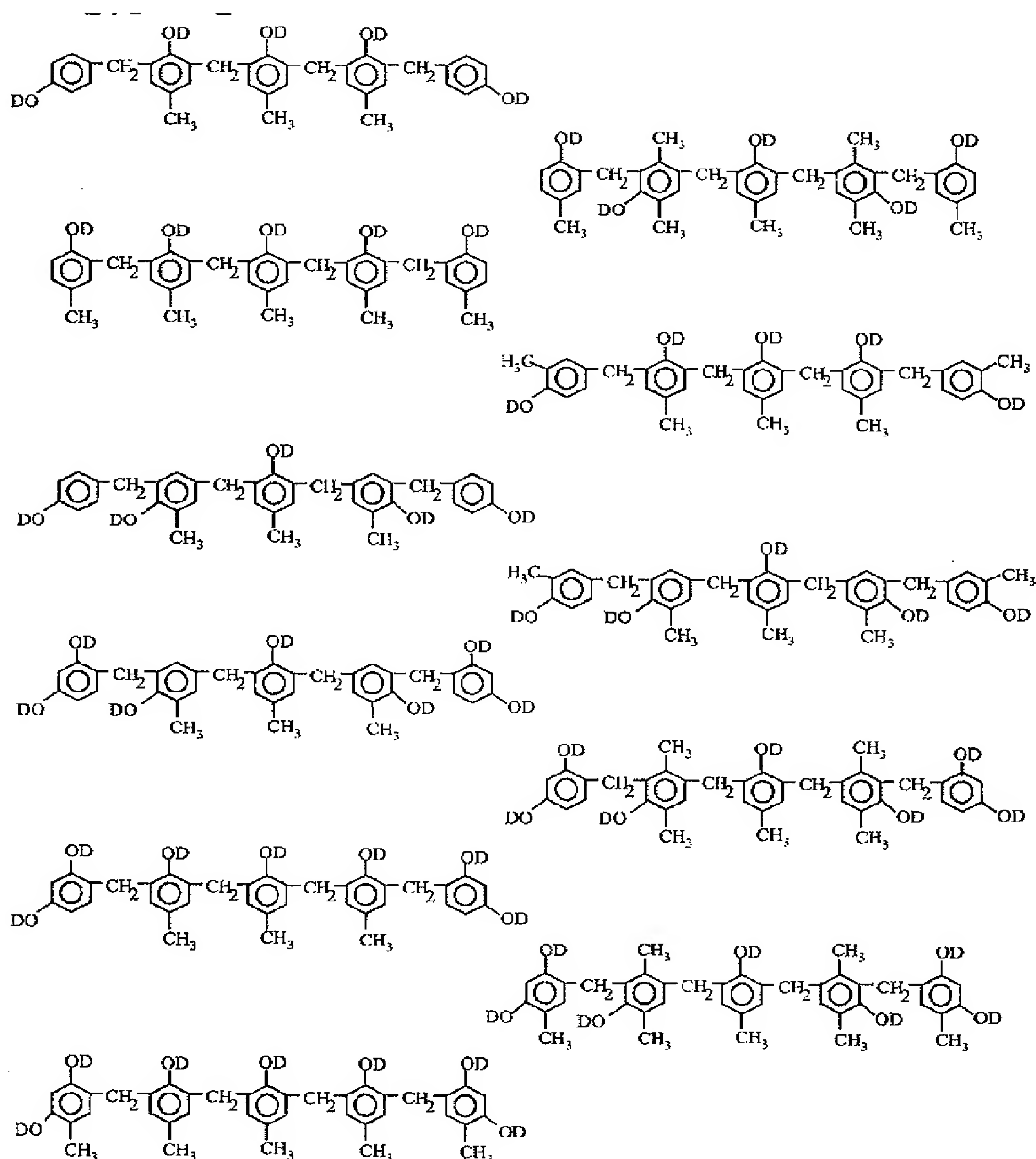


30



【 0 0 3 4 】
【 化 2 2 】

40



(式中Dは水素原子、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基から選ばれ、各化合物においてそれぞれ少なくとも1個は、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基から選ばれた基である。)

【 0 0 3 5 】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、これらの成分を溶剤（D）に溶解し、ワニス状にして使用する。溶剤（D）としては、光酸発生材から発生した触媒酸が失活するのを防ぐために窒素原子を含有していない溶媒を選択することが重要である。具体的な例としては、炭素数3～10の環状ケトン、炭素数3～10の環状ラクトン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、3-メチルー3-メトキシブタノール、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチルー1,3-ブチレングリコールアセテート、1,3-ブチレングリコール-3-モノアルキルエーテル、トリアルキルベンゼン、ピルビン酸メチル、ピルビン酸

10

20

30

40

50

エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート等が挙げられ、特に好ましいものとしては、γ-ブチロラクトン、シクロペンタノン、ジメチルスルホキシド、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルが挙げられ、これらは単独でも混合して用いてもよい。

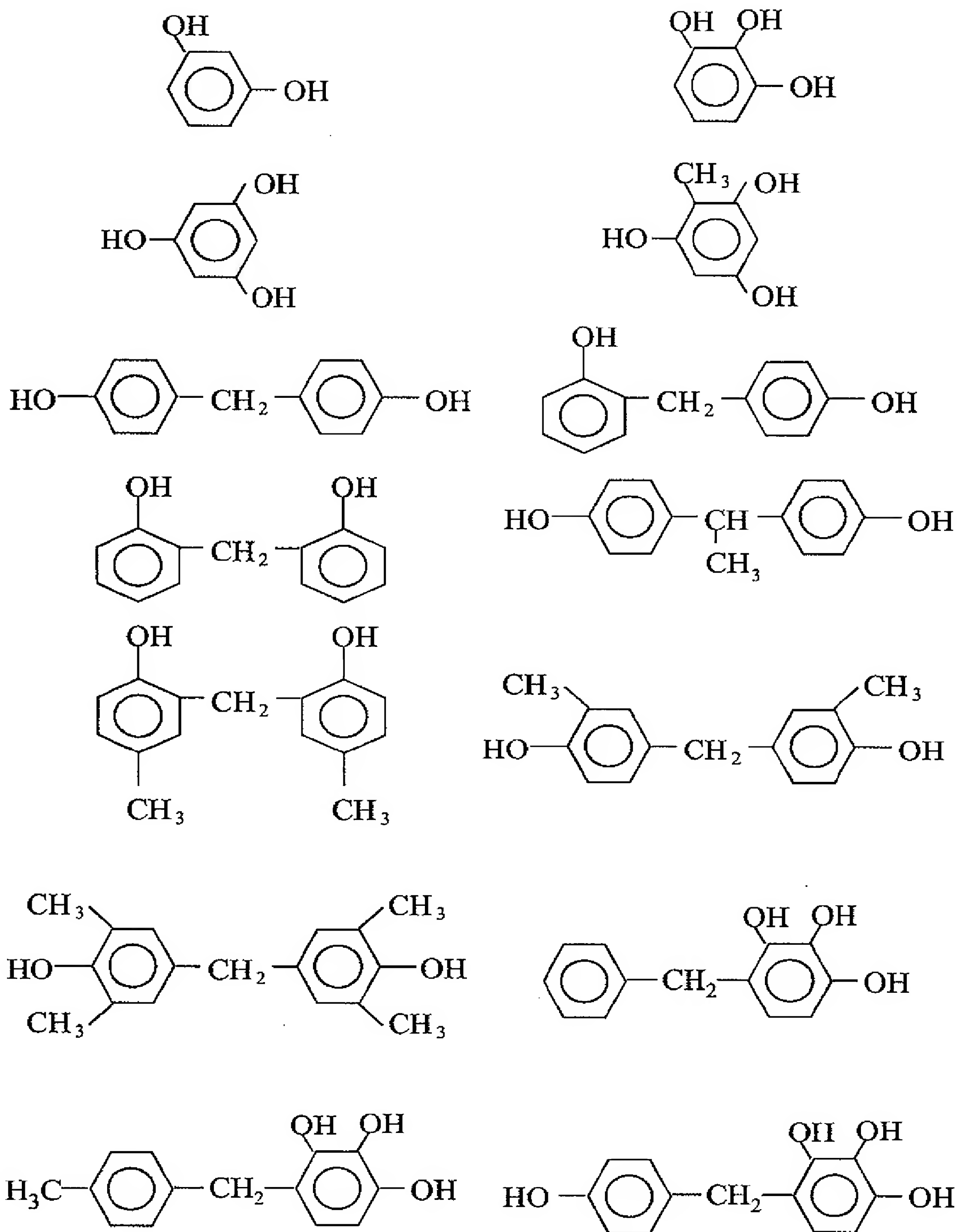
【0036】

又本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、露光部と未露光部の溶解コントラストを高めるという目的で、光酸発生材から発生した触媒酸の拡散を促進するために、更にフェノール化合物（E）を配合することが好ましい。触媒酸の拡散は系中の親水性水酸基を経由する（Jpn. J. Appl. Phys., vol. 35, Pt. 1, No. 12B, p 6501 (1996)）挙動を示すことに基づくもので、適当なフェノール化合物（E）を配合することにより、保護基の脱離反応を促進させるものである。又これらのフェノール化合物（E）はアルカリ水溶液に可溶なため、露光部の溶解性が増加し、感度を高める働きもある。フェノール化合物（E）の配合量は、一般式（1）で示されるポリアミド樹脂（A）100重量部に対して1～30重量部が好ましい。1重量部未満だと触媒酸の拡散効果が認められなくなり、30重量部を越えると現像時に著しい残膜率の低下が生じたり、冷凍保存中において析出が起こり実用性に欠けるおそれがあるので好ましくない。

【0037】

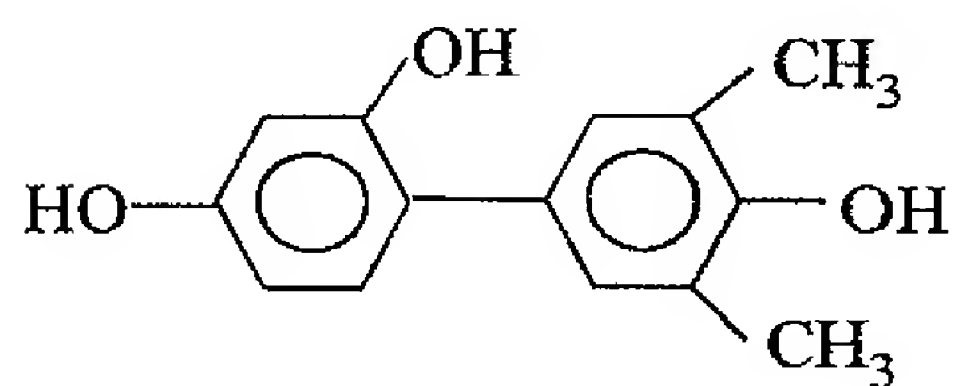
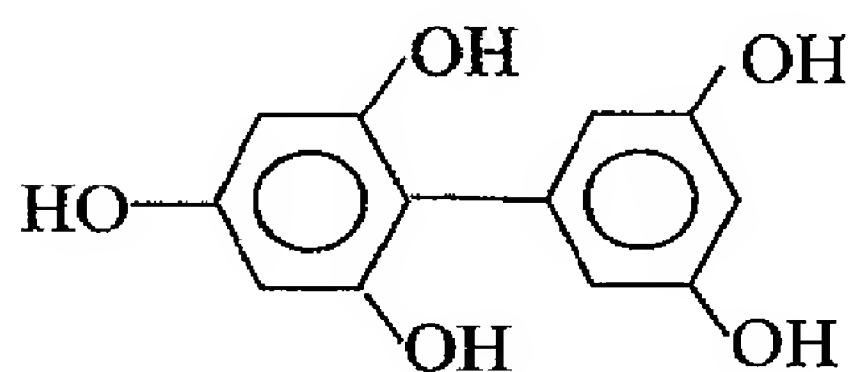
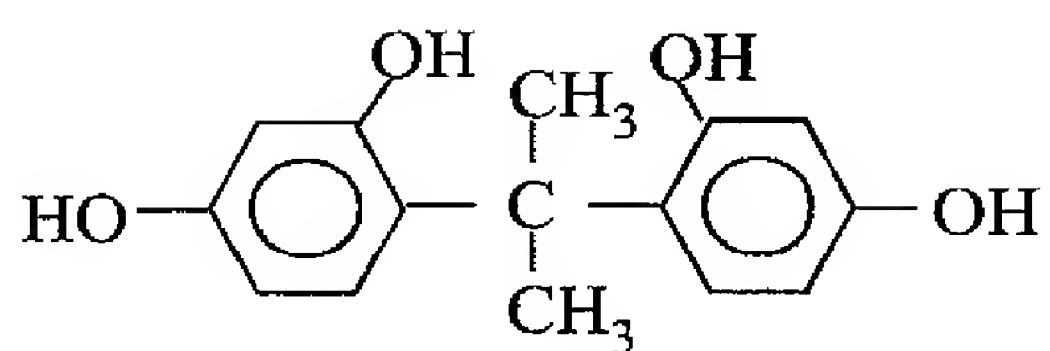
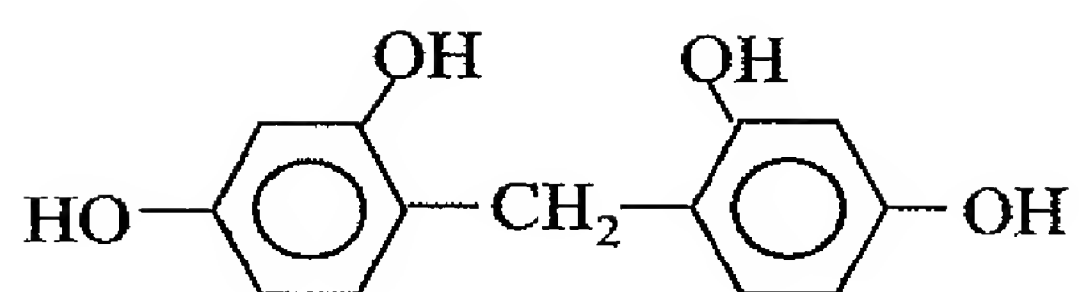
フェノール化合物（E）としては下記のことを挙げるができるがこれらに限定されない。又これらは単独でも2種以上用いても良い。

【化23】

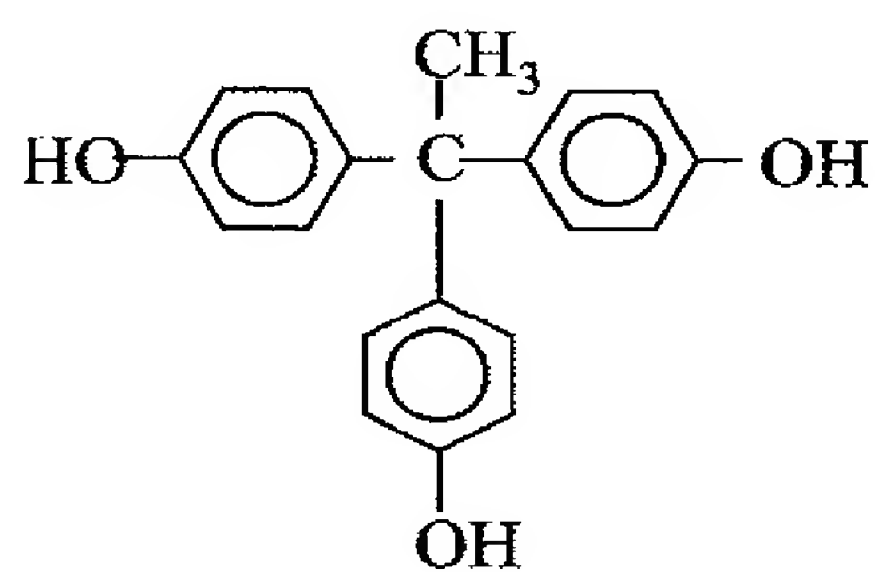
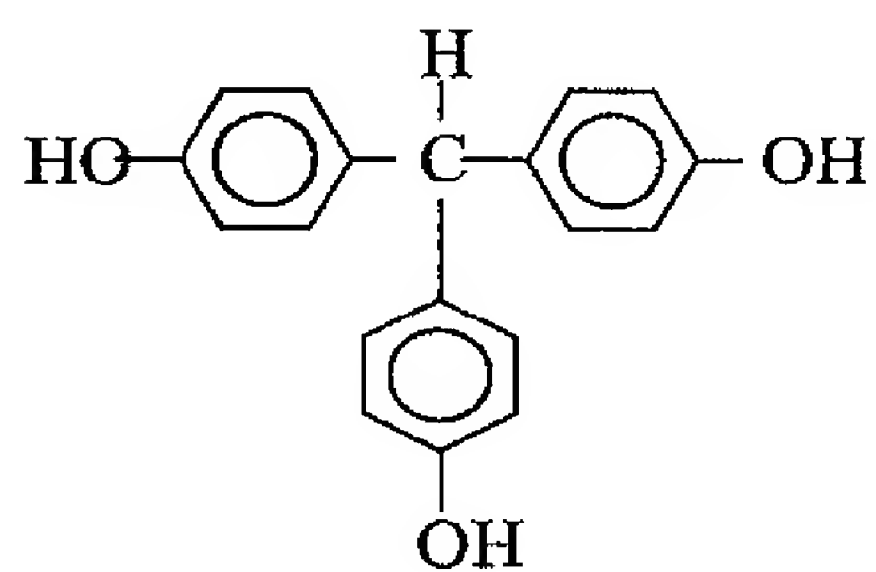


【 0 0 3 8 】

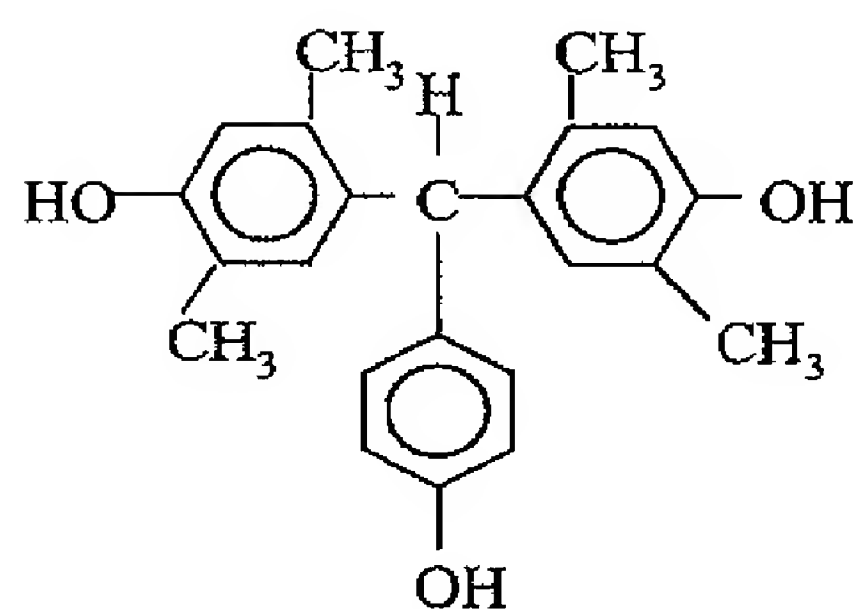
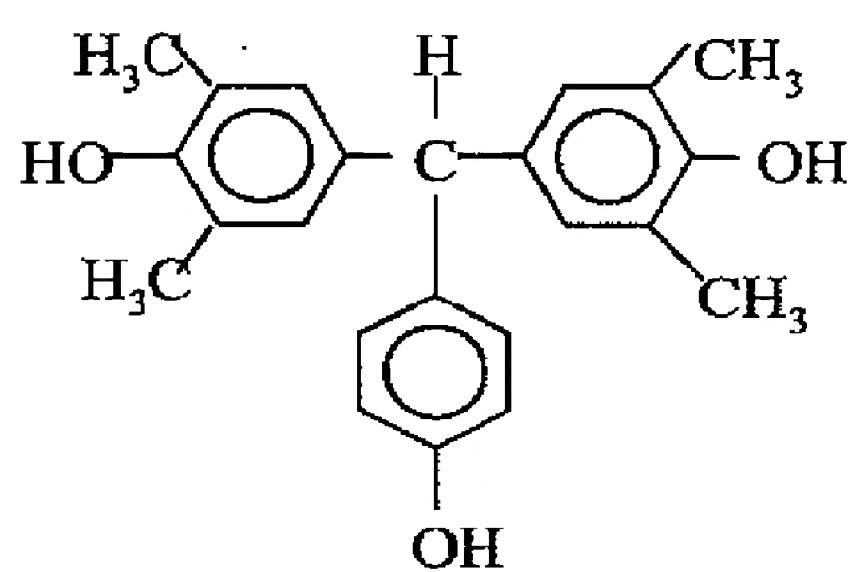
【 化 2 4 】



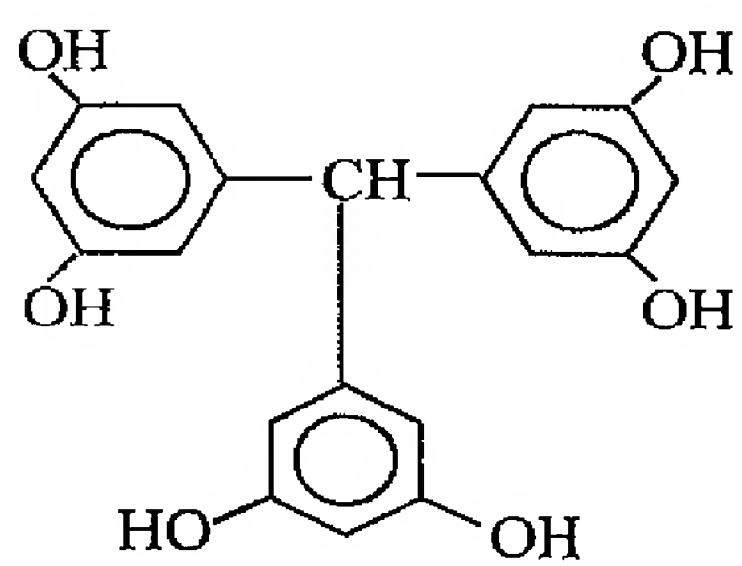
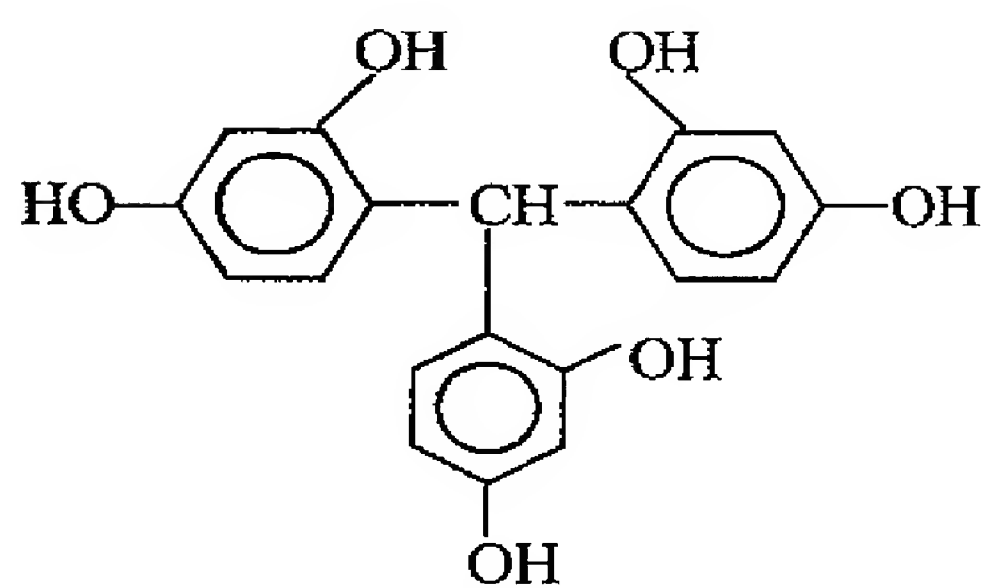
10



20

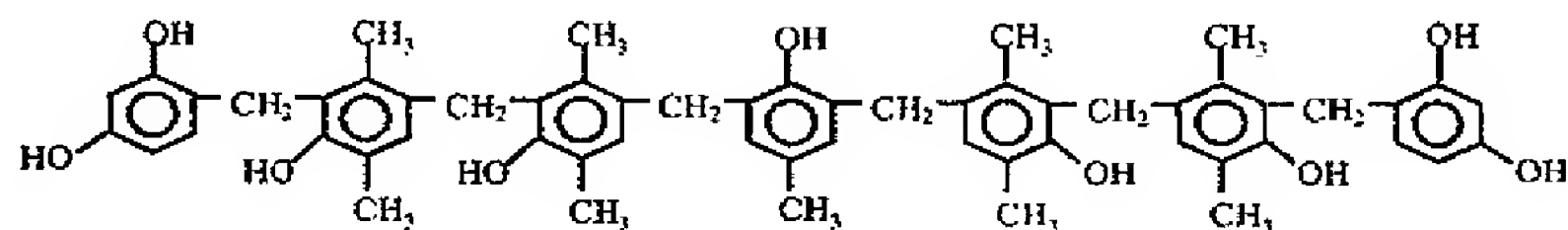
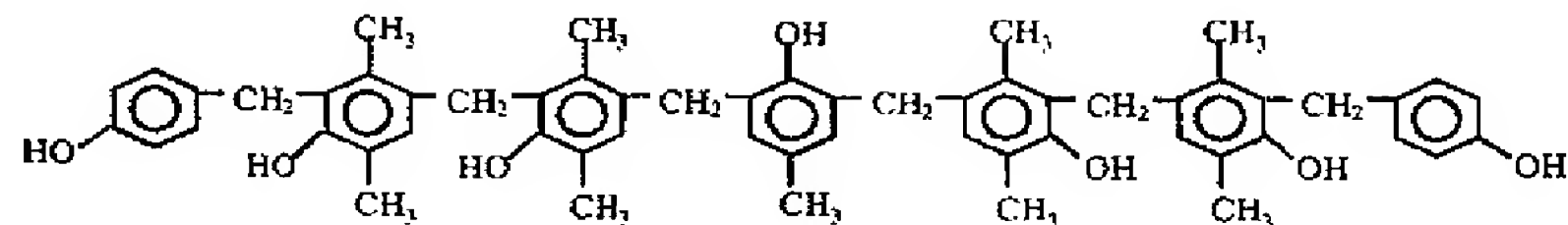
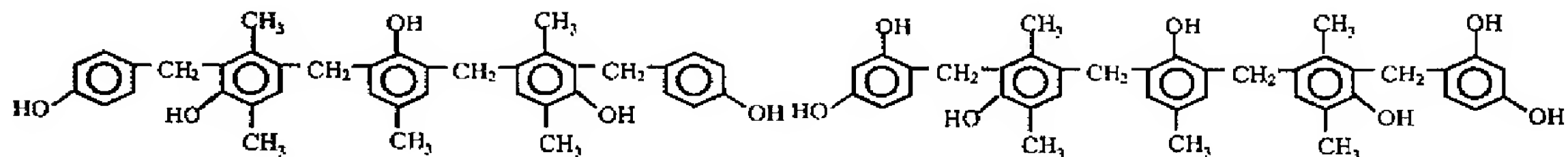
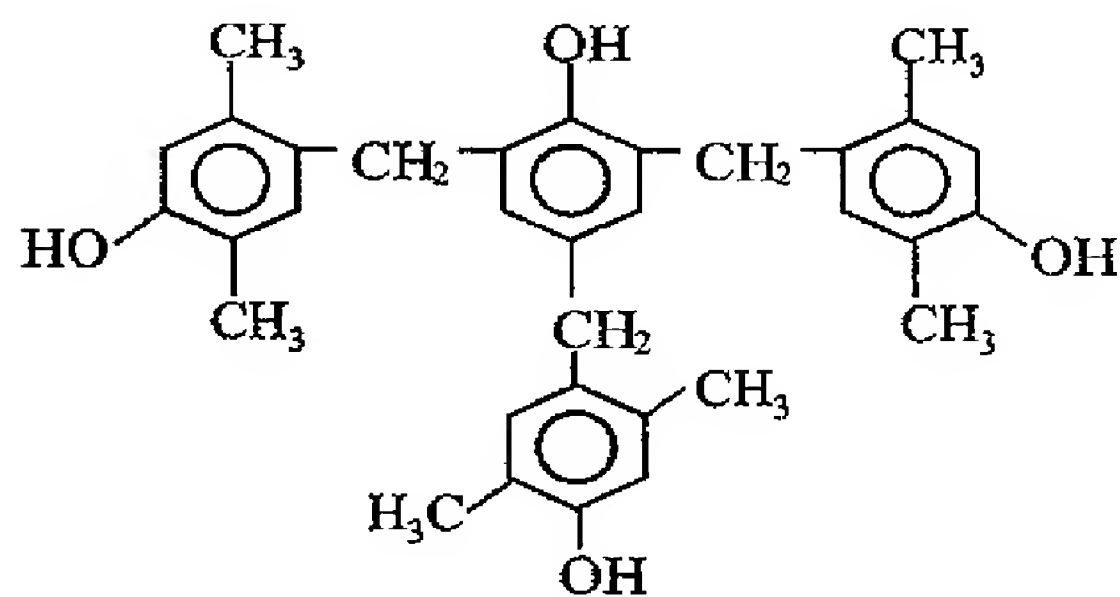
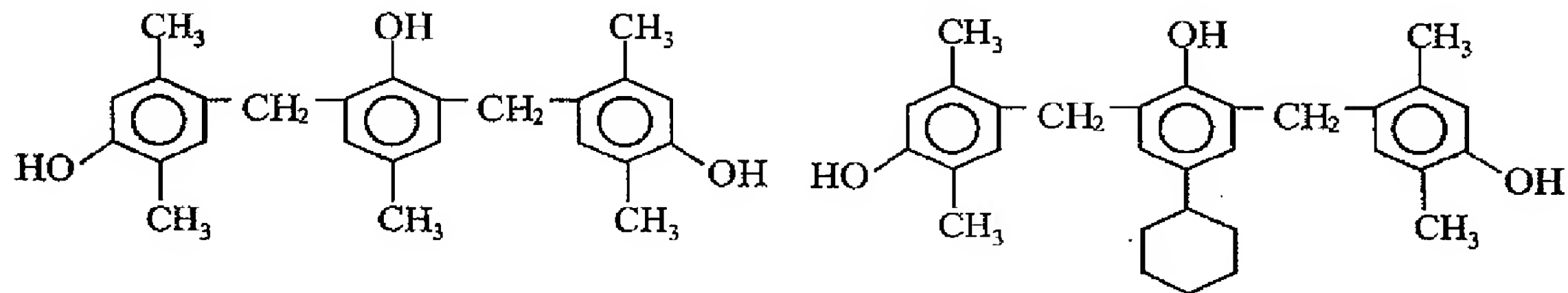
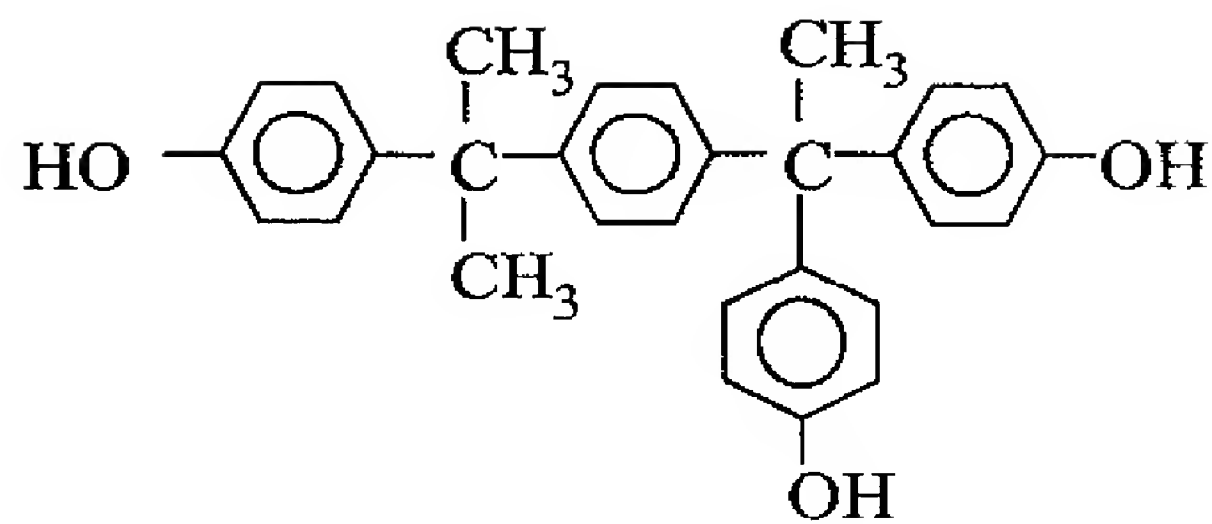


30



【 0 0 3 9 】
【 化 2 5 】

40



【 0 0 4 0 】

本発明におけるポジ型感光性樹脂組成物には、必要によりレベリング剤、シランカップリング剤等の添加剤を配合することができる。

【 0 0 4 1 】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、まず該樹脂組成物を適当な支持体、例えばシリコンウェハー、セラミック基板、アルミ基板等に塗布する。塗布量は、半導体装置の場合、硬化後の最終膜厚が0.1～30μmになるように塗布する。膜厚が0.1μm未満だと半導体素子の保護表面膜としての機能を十分に発揮することが困難となり、30μmを越えると、微細な加工パターンを得ることが困難となる。塗布方法としては、スピナーを用いた回転塗布、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等がある。次に、60～130℃でプリベークして塗膜を乾燥後、所望のパターン形状に化

10

20

30

40

50

学線を照射する。化学線としては、X線、電子線、紫外線、可視光線等が使用できるが、200～500nmの波長のものが好ましい。露光後、オーブンやホットプレートを用い、60～150℃で熱処理を行う。露光後ベークによって光酸発生材から発生した酸が拡散し、触媒反応により保護基を脱離する。

【0042】

次に照射部を現像液で溶解除去することによりレリーフパターンを得る。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩等のアルカリ類の水溶液及びこれにメタノール、エタノールのごときアルコール類等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適当量添加した水溶液を好適に使用することができる。現像方法としては、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の方式が可能である。

10

【0043】

次に、現像によって形成したレリーフパターンをリンスする。リンス液としては、蒸留水を使用する。次に加熱処理を行い、オキサゾール環を形成して耐熱性に富む最終パターンを得る。

本発明によるポジ型感光性樹脂組成物は、半導体用途のみならず、多層回路の層間絶縁やフレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜や液晶配向膜等としても有用である。

20

【0044】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

<実施例1>

ポリアミド樹脂の合成

テレフタル酸0.9molとイソフタル酸0.1molと1-ヒドロキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾール2molとを反応させて得られたジカルボン酸誘導体（活性エステル）352.4g（0.88mol）とヘキサフルオロ-2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン366.3g（1mol）とを温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口のセパラブルフラスコに入れ、γ-ブチロラクトン3000gを加えて溶解させた。その後オイルバスを用いて75℃にて12時間反応させた。

30

【0045】

次にγ-ブチロラクトン500gに溶解させた5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物32.8g（0.2mol）を加え、更に12時間攪拌して反応を終了した。反応混合物を濾過した後、反応混合物を水/メタノール=3/1（体積比）の溶液に投入、沈殿物を濾集し水で充分洗浄した後、真空下で乾燥した。

【0046】

乾燥後のポリアミド樹脂49.6gを温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口のセパラブルフラスコに入れ、γ-ブチロラクトン250gを加えて溶解させた。その後二炭酸ジ-*tert*-ブチル4.4g（0.02mol）をγ-ブチロラクトン25gと共に滴下した。その後ピリジン1.6g（0.02mol）をγ-ブチロラクトン10gと共に滴下し、室温で5時間反応させた。反応混合物を濾過した後、反応混合物を水/メタノール=3/1（体積比）の溶液に投入、沈殿物を濾集し水で充分洗浄した後、真空下で乾燥し、一般式（1）で示され、Xが下記式X-1、Yが下記式Y-1及びY-2の混合物で、 $a=100$ 、 $b=0$ 、 $n=41$ からなり、核磁気共鳴法〔装置：JNM-GSX400型FT-NMR装置（日本電子（株）製）、共鳴周波数：100MHz（プロトン）、溶媒：ジメチルスルホキシド〕により全水酸基の10%が*tert*-ブトキシカルボニル基で保護された目的のポリアミド樹脂（A-1）を合成した。

40

50

【0047】

ポジ型感光性樹脂組成物の作製

合成したポリアミド樹脂 (A-1) 10 g、N-ヒドロキシナフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート 0.5 g、2-(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル 0.5 g、下記式 (C-1) の構造を有する酸不安定基で保護された化合物 2.2 g、下記式 (E-1) の構造を有するフェノール化合物 0.5 g を γ-ブチロラクトン 25 g に溶解した後、0.2 μm のフッ素系樹脂フィルターで濾過しポジ型感光性樹脂組成物を得た。

【0048】

特性評価

このポジ型感光性樹脂組成物をシリコンウェハー上にスピンコーターを用いて塗布した後、ホットプレートにて 90℃ で 3 分プリベークし、膜厚 7.0 μm の塗膜を得た。この塗膜に凸版印刷 (株) 製・マスク (テストチャート No. 1 : 幅 0.88 ~ 50 μm の残しパターン及び抜きパターンが描かれている) を通して、i 線ステッパー ((株) ニコン製・4425i) を用いて、露光量を変化させて照射した。その後ホットプレートにて 110℃ で 5 分露光後ベークを行った。次に 2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に 20 秒間 2 回浸漬することによって露光部を溶解除去した後、純水で 10 秒間リンスした。その結果、露光量 170 mJ/cm² で照射した部分よりパターンが成形されていることが確認できた。(感度は 170 mJ/cm²)。膜減り量は 0.2 μm と低い値を示し、解像度は 3 μm と非常に高い値を示した。又パターンのプロファイルも良好な形状を示した。

<実施例 2>

実施例 1 における、酸不安定基で保護された化合物 (C-1) を (C-2) に代え、その配合量を変えた他は、実施例 1 と同様の評価を行った。

【0049】

<実施例 3>

実施例 1 において、保護基導入前の乾燥後のポリアミド樹脂 30 g を温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた 4 口のセパラブルフラスコに入れ、酢酸エチル 300 g を加えて溶解させた。1.0 mol/L の塩酸/ジエチルエーテル溶液 38.2 ml (0.04 モル) を滴下した後、40℃ に加熱し、エチルビニルエーテル 2.2 g (0.03 モル) を発熱に注意しながら滴下し、40℃ で 4 時間反応させた。その後、10℃ 以下まで冷却し、トリエチルアミン 2.0 g (0.02 モル) を滴下し、30 分攪拌した。反応混合物を濾過した後、反応混合物をヘキサン/酢酸エチル = 4/1 (体積比) の溶液に投入、沈殿物を濾集し冷水で充分洗浄した後、真空下で乾燥し、一般式 (1) で示され、X が下記式 X-1、Y が下記式 Y-1 及び Y-2 の混合物で、a = 100、b = 0、n = 41 からなり、前記した核磁気共鳴法により全水酸基の 30% がエトキシエチル基で保護された目的のポリアミド樹脂 (A-2) を合成した。

合成したポリアミド樹脂 (A-2) 10 g、N-ヒドロキシナフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート 0.5 g、2-(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル 0.5 g、下記式 (C-3) の構造を有する酸不安定基で保護された化合物 2.0 g、下記式 (E-2) の構造を有するフェノール化合物 0.5 g を γ-ブチロラクトン 25 g に溶解した後、0.2 μm のフッ素系樹脂フィルターで濾過しポジ型感光性樹脂組成物を得た他は、実施例 1 と同様の評価を行った。

【0050】

<実施例 4>

実施例 3 における、酸不安定基で保護された化合物 (C-3) を (C-4) に代えた他は、実施例 1 と同様の評価を行った。

<実施例 5>

実施例 3 における、酸不安定基で保護された化合物 (C-3) を (C-5) と (C-6) に代え、それぞれの配合量を変えた他は、実施例 1 と同様の評価を行った。

【0051】

<比較例1>

テレフタル酸0.9モルとイソフタル酸0.1モルと1-ヒドロキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾール2モルとを反応させて得られたジカルボン酸誘導体(活性エステル)352.4g(0.88モル)とヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン366.3g(1モル)とを温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた4つ口のセパラブルフラスコに入れ、N-メチル-2-ピロリドン3000gを加えて溶解させた。その後オイルバスを用いて75℃にて12時間反応させた。

次にN-メチル-2-ピロリドン500gに溶解させた5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物32.8g(0.2モル)を加え、更に12時間攪拌して反応を終了した。その他は実施例1と同様に反応し、一般式(1)で示され、Xが下記式X-1、Yが下記式Y-1及びY-2の混合物で、 $a=100$ 、 $b=0$ 、 $n=43$ からなり、水酸基に対する酸不安定基の置換率が0のポリアミド樹脂(A-3)を合成した。合成したポリアミド樹脂(A-3)10g、下記式(Q-1)の構造を有する感光性ジアゾキノン化合物2g、下記式(E-1)の構造を有するフェノール化合物0.6gをγ-ブチロラクトン25gに溶解した後、0.2μmのフッ素系樹脂フィルターで濾過しポジ型感光性樹脂組成物を得た他は実施例1と同様の評価を行った。

10

<比較例2>

実施例1における、酸不安定基で保護された化合物(C-1)を(C-7)に代えた他は実施例1と同様の評価を行った。

20

<比較例3>

実施例1における、酸不安定基で保護された化合物(C-1)を(C-8)に代え、その配合量を変えた他は、実施例1と同様の評価を行った。

<比較例4>

実施例3における、酸不安定基で保護された化合物(C-3)を(C-9)に代えた他は、実施例1と同様の評価を行った。

<比較例5>

実施例3における、酸不安定基で保護された化合物(C-3)を(C-10)に代えた他は、実施例1と同様の評価を行った。

30

<比較例6>

実施例3における、酸不安定基で保護された化合物(C-3)を(C-11)に代え、その配合量を変えた他は、実施例1と同様の評価を行った。

なお実施例1に対応するのは比較例2、実施例2に対応するのは比較例3、実施例3に対応するのは比較例4、実施例4に対応するのは比較例5、実施例5に対応するのは比較例6である。

以下に、実施例及び比較例のX-1、Y-1、Y-2、C-1~C-11、E-1、E-2、Q-1の構造を示す。

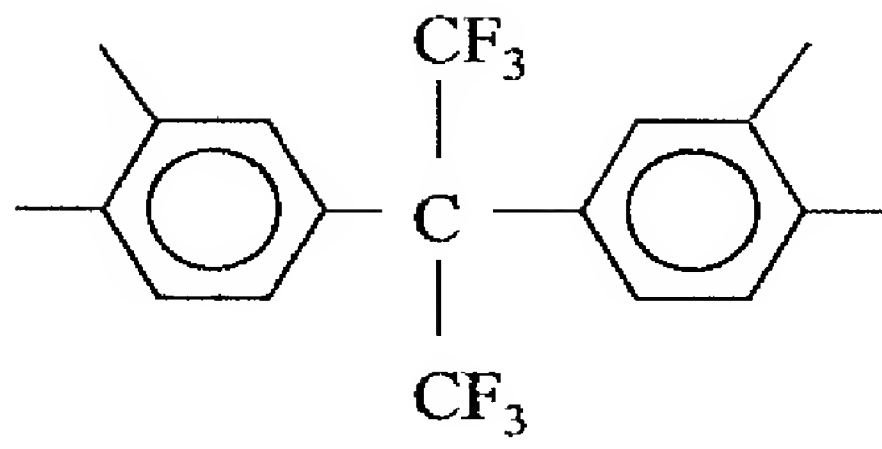
以上の評価結果を表1、表2に示す。

【0052】

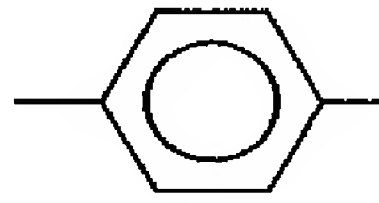
40

【化26】

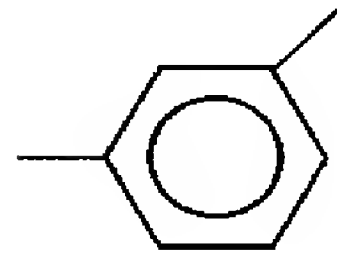
X-1 :



Y-1 :



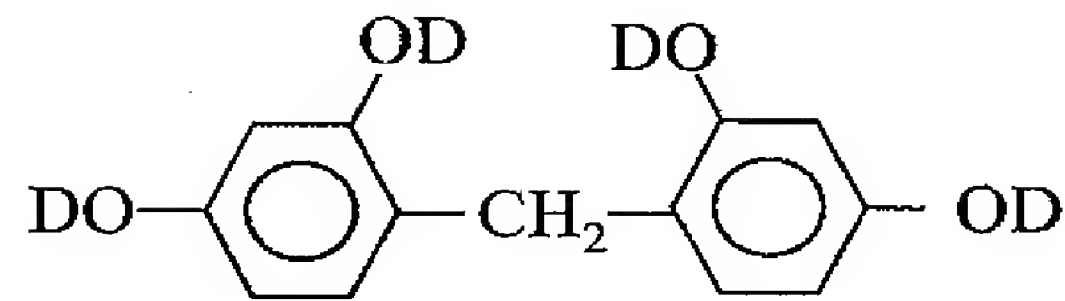
Y-2 :

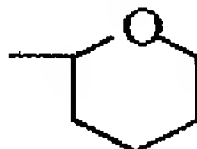
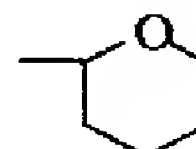


【 0 0 5 3 】

【 化 2 7 】

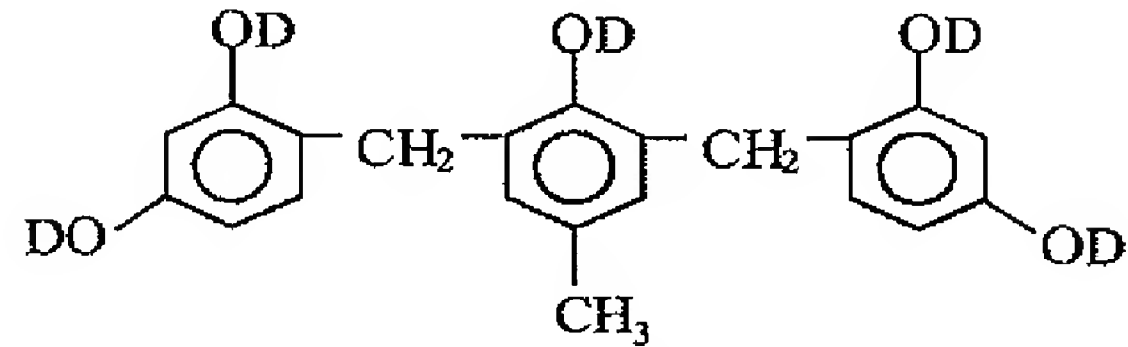
C-1 :

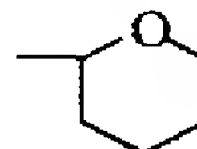
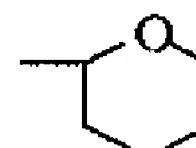


(式中、Dは水素原子又は  を示し、D全体の内84%が  である。)

10

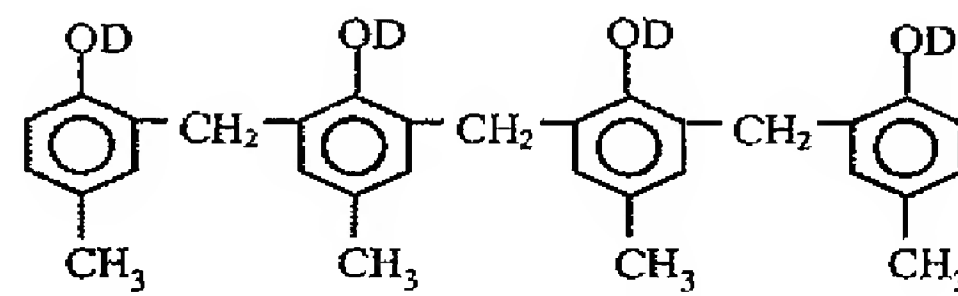
C-2 :

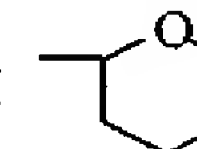
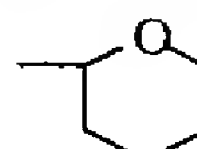


(式中、Dは水素原子又は  を示し、D全体の内80%が  である。)

20

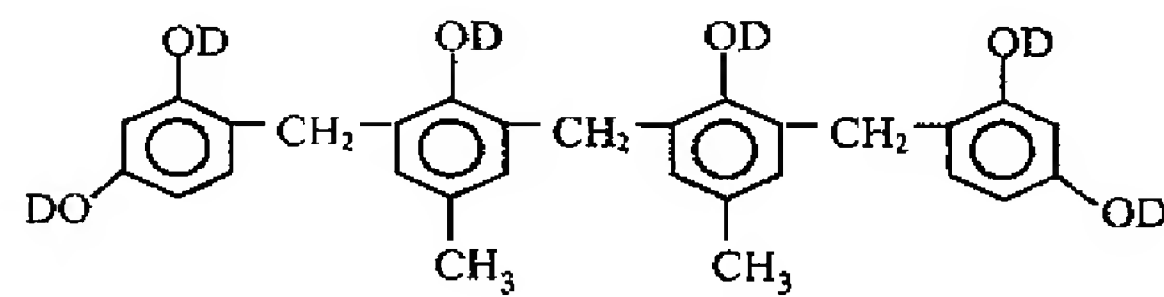
C-3 :

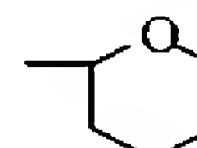
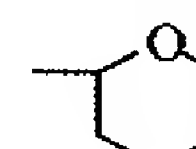


(式中、Dは水素原子又は  を示し、D全体の内63%が  である。)

30

C-4 :



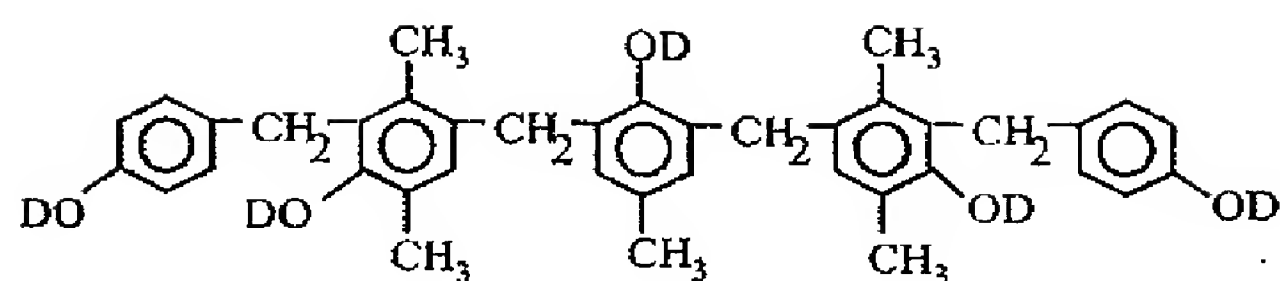
(式中、Dは水素原子又は  を示し、D全体の内72%が  である。)

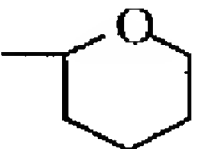

40

【 0 0 5 4 】

【 化 2 8 】

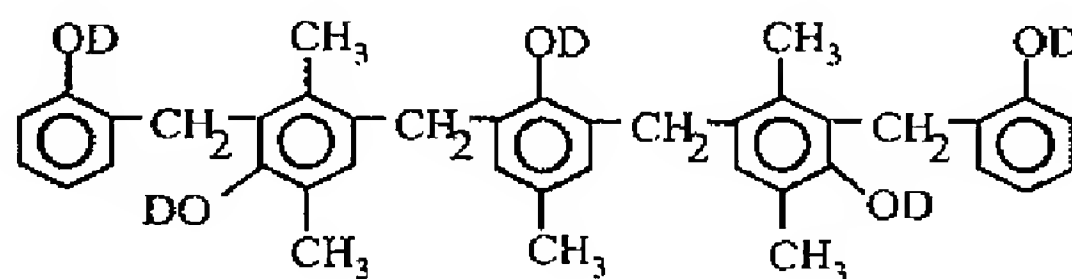
C-5 :

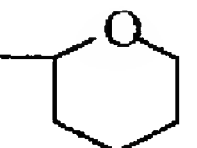
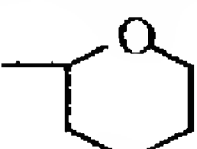


(式中Dは水素原子又は  を示し、D全体の内68%が  である。)

10

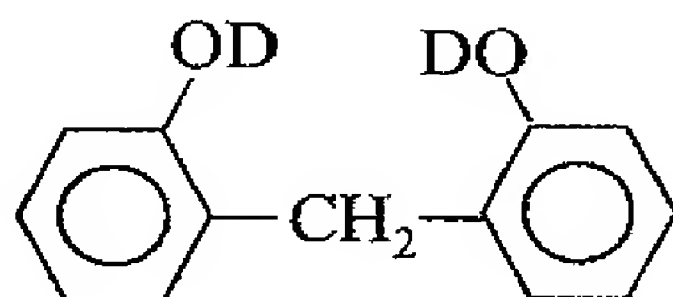
C-6 :

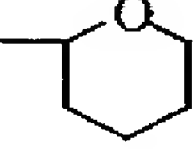



(式中Dは水素原子又は  を示し、D全体の内56%が  である。)

20

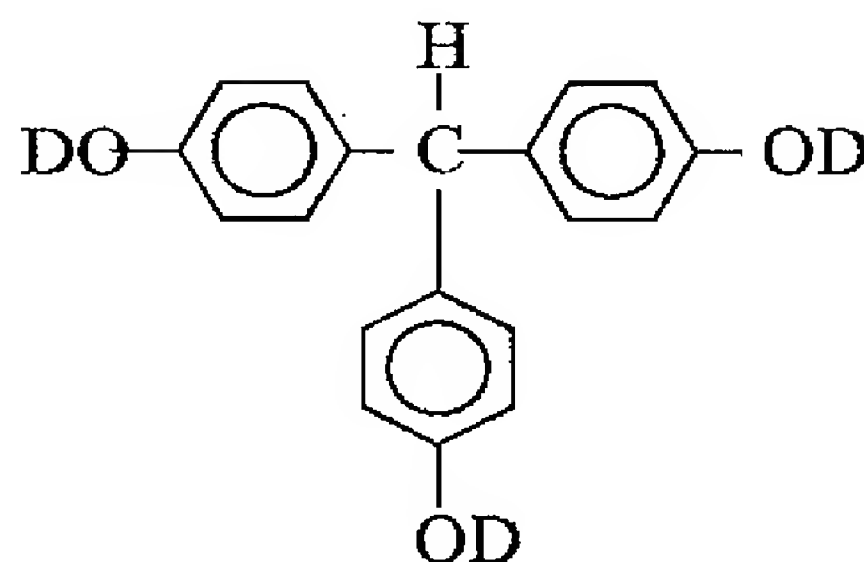
C-7 :

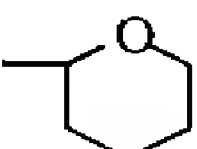
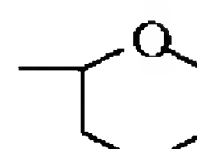


(式中、Dは水素原子又は  を示し、D全体の内82%が  である。)

30

C-8 :



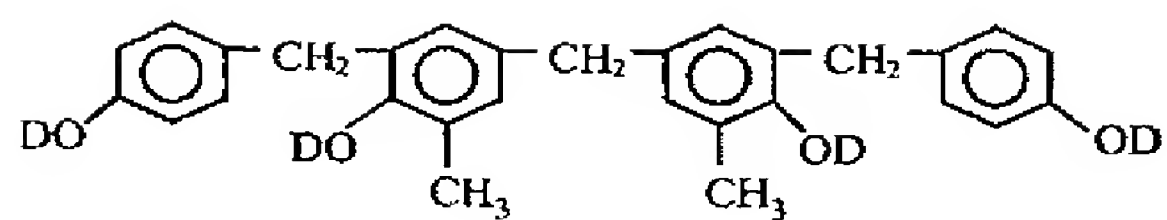
(式中、Dは水素原子又は  を示し、D全体の内84%が  である。)

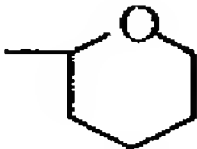
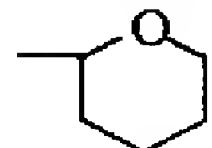
40

【 0 0 5 5 】

【 化 2 9 】

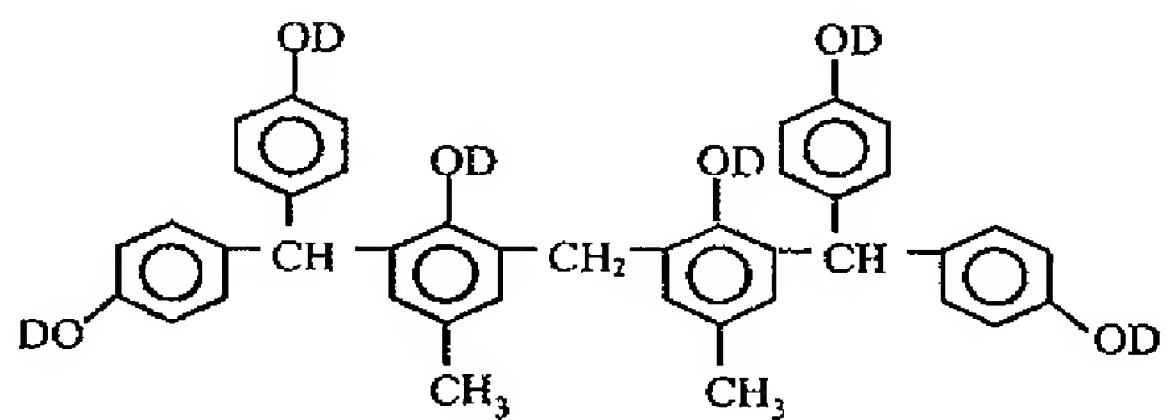
C-9 :

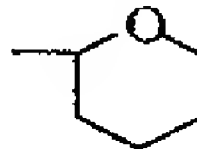
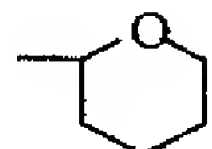


(式中、Dは水素原子又は  を示し、D全体の内60%が  である。)

10

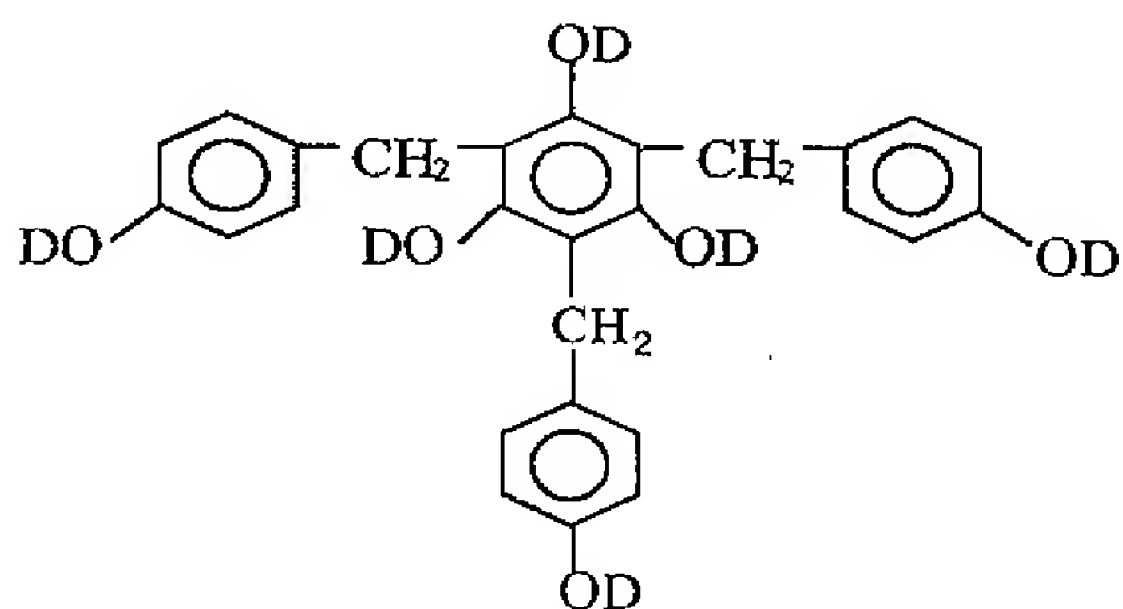
C-10 :



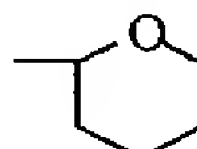
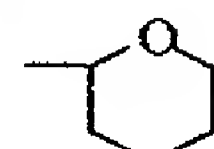
(式中、Dは水素原子又は  を示し、D全体の内53%が  である。)

20

C-11 :



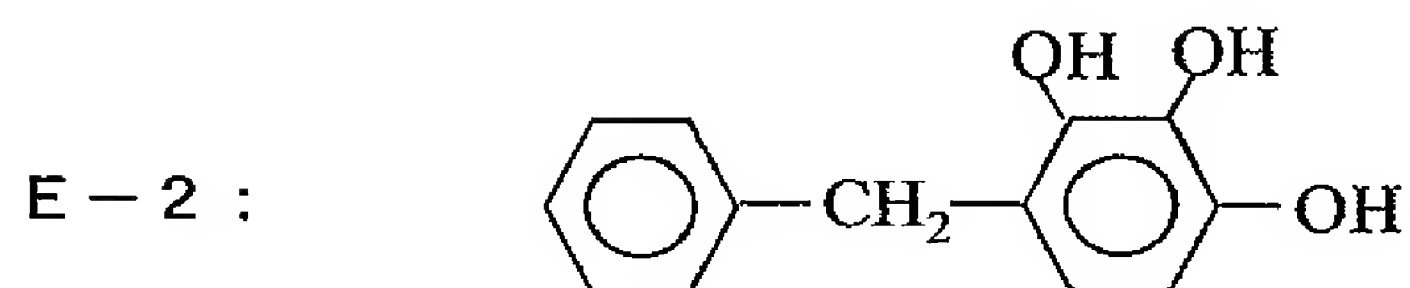
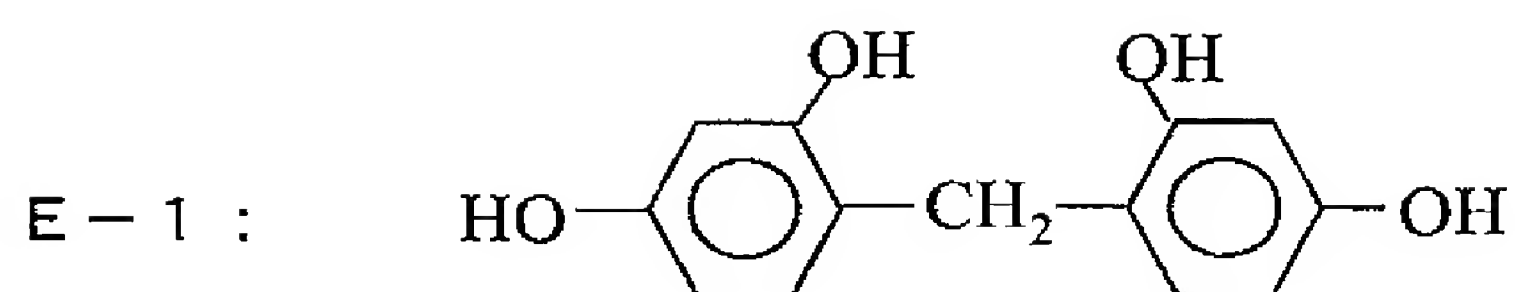
30

(式中、Dは水素原子又は  を示し、D全体の内64%が  である。)

【 0 0 5 6 】

【 化 3 0 】

40



10

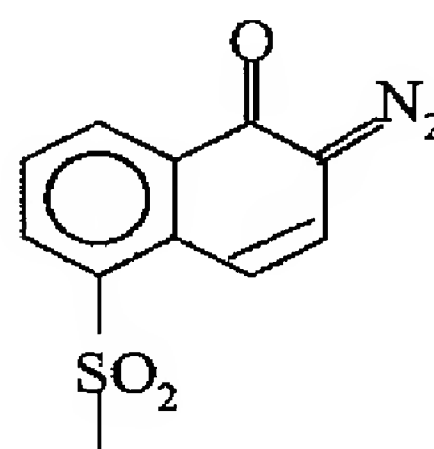
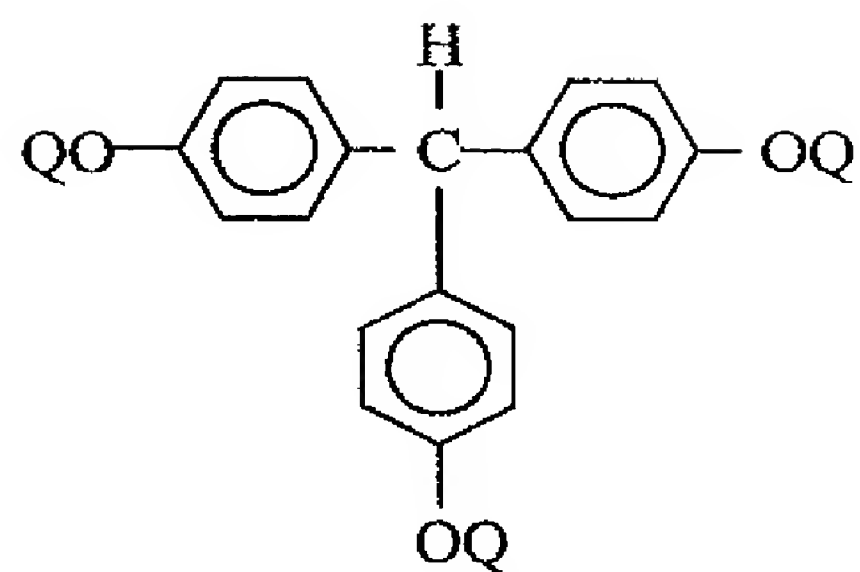
【 0 0 5 7 】

【 化 3 1 】

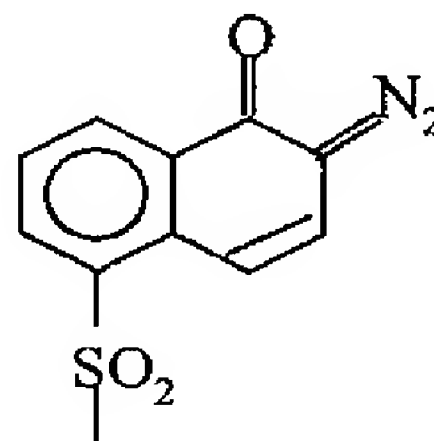
(式中Qは水素原子又は

20

Q-1 :



を示し、Q全体の内67%が








30

である。)

【 0 0 5 8 】

【 表 1 】

表1

	配合量					現像時間				特性		
	ポリアミド樹脂(A) (10g)		光酸発生材		酸不安定基で保護された化合物(C) (g)	フェノール化合物(E) (g)	感光性ジアソキノン化合物(g)	感度 (mJ/cm ²)	膜減り量 (μm)	解像度 (μm)		プロファイル
	アミン	酸	全水酸基に対する不安定基の置換率(%)	(B) (g)								
実施例	1	X-1	Y-1、Y-2	10	N-ヒドロキシナフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンスルホニルオキシシイミノ)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	E-1:0.5	-	20秒×2回	170	0.2	3	
	2	X-1	Y-1、Y-2	10	N-ヒドロキシナフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンスルホニルオキシシイミノ)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	E-1:0.5	-	20秒×2回	230	0.1	3	
	3	X-1	Y-1、Y-2	30	N-ヒドロキシナフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンスルホニルオキシシイミノ)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	E-2:0.5	-	20秒×2回	220	0.2	3	
	4	X-1	Y-1、Y-2	30	N-ヒドロキシナフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンスルホニルオキシシイミノ)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	E-2:0.5	-	20秒×2回	180	0.2	3	
	5	X-1	Y-1、Y-2	30	N-ヒドロキシナフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンスルホニルオキシシイミノ)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	E-2:0.5	-	20秒×2回	200	0.2	3	

【 0 0 5 9 】
【 表 2 】

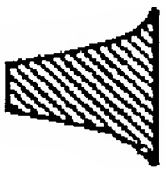
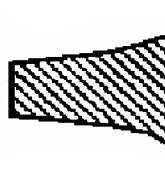

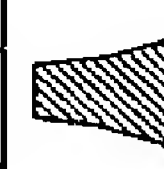
10

20

30

40

表2

	配合量				特性							
	ポリアミド樹脂(A) (10g)		光酸発生材	酸不安定基で保護された化合物 (C) (g)	フェノール化合物 (E) (g)	感光性ジアゾキノン化合物 (g)	現像時間	感度 (mJ/cm ²)	膜減り量 (μm)	解像度 (μm)	プロファイル	
	アミン	酸	全水酸基に対する不安定基の置換率(%)	(B) (g)								
比較例	1	X-1	Y-1、Y-2	0	—	E-1:0.6	Q-1:2	20秒×2回	220	0.7	4	
	2	X-1	Y-1、Y-2	10	N-ヒドロキシナフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンスルホニルオキシシイミノ)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	C-7:2.2	E-1:0.5	—	20秒×2回	210	0.5	
	3	X-1	Y-1、Y-2	10	N-ヒドロキシナフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンスルホニルオキシシイミノ)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	C-8:2.0	E-1:0.5	—	20秒×2回	230	0.4	
	4	X-1	Y-1、Y-2	30	N-ヒドロキシナフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンスルホニルオキシシイミノ)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	C-9:2.0	E-2:0.5	—	20秒×2回	230	0.7	
	5	X-1	Y-1、Y-2	30	N-ヒドロキシナフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンスルホニルオキシシイミノ)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	C-10:2.0	E-2:0.5	—	20秒×2回	C-10が不溶のためバナーニング不可	—	—
	6	X-1	Y-1、Y-2	30	N-ヒドロキシナフタルイミドトリフルオロメタンスルホネート0.5、2-(p-トルエンスルホニルオキシシイミノ)-2-(4-メトキシフェニル)アセトニトリル0.5	C-11:1.8	E-2:0.5	—	20秒×2回	240	0.5	4

【 0 0 6 0 】

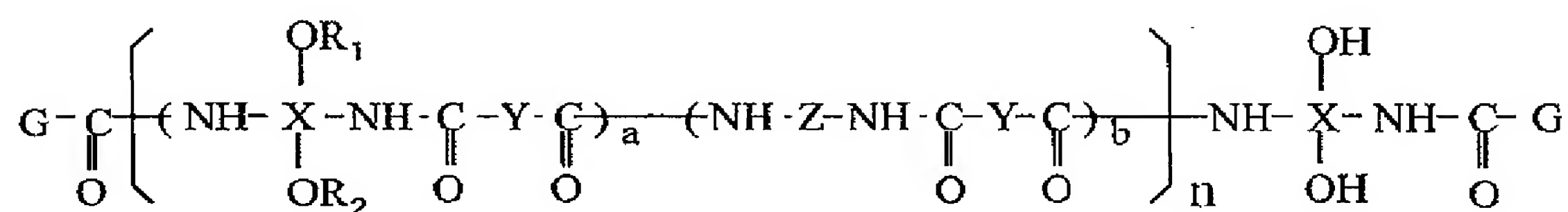
【 発 明 の 効 果 】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、高感度かつ高解像度であり、現像後の未露光部の膜減り量が少なく、形成されたプロファイル性も良好である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AB16 AC04 AD03 BE00 BE10 BG00 CB23
 CB26 CB32 CB45 CC03 FA01 FA12 FA17 FA29
 4J001 DA01 DB02 DC10 DC14 DC22 DC24 EB25 EB35 EB56 EB57
 EB58 EB59 EB60 EC23 EC27 EC38 EC44 EC56 EC67 EC68
 EC69 EC70 EE27C FA01 FB03 FC03 FC06 JA07

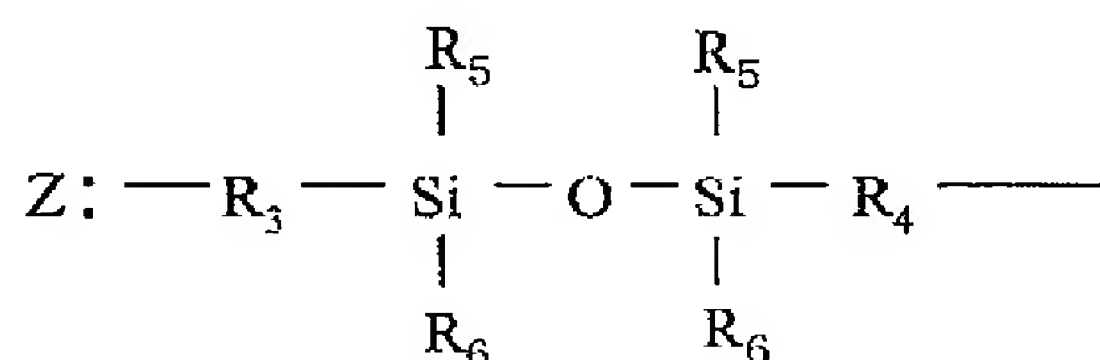
【要約の続き】



(1)
 R_1, R_2 : 水素原子、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基、
 炭素数2～20のアルコシアルキル基、
 炭素数1～10のアルキル置換シリル基、
 テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基
 の内から選ばれた1つを表し、全 R_1, R_2 の5～80%は
 炭素数2～20のアルコキシカルボニル基、
 炭素数2～20のアルコシアルキル基、
 炭素数1～10のアルキル置換シリル基、
 テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基
 を示し、それぞれ同じでも異なってもよい。

X: 4価の環式化合物基

Y: 2価の環式化合物基



(R_3, R_4 : 2価の有機基、 R_5, R_6 : 1価の有機基)

G: アルケニル基又はアルキニル基を少なくとも1個を有する
 脂肪族基又は環式化合物基

a、b はモル分率を示し、 $a+b=100$ モル%

$a=60\sim 100$ モル%

$b=0\sim 40$ モル%

$n=2\sim 300$